

Neue stationäre Phasen zum Einsatz in der Ionenchromatographie

Vom
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaft
–Dr. rer. nat.–

genehmigte

Dissertation

von

Diplom-Chemiker Michael Raskop
geboren am 04. April 1977 in Wiesbaden

Marburg/Lahn 2006

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg am 16.12.2005 angenommen.

Erstgutachter	:	Prof. Dr. A. Seubert
Zweitgutachter	:	Prof. Dr. W. Ensinger

Tag der mündlichen Prüfung : 20.12.2005

„Gewisse Bücher scheinen geschrieben zu sein, nicht damit man daraus lerne, sondern damit man wisse, dass der Verfasser etwas gewusst hat.“ Johann Wolfgang von Goethe (1, 522), Maximen und Reflexionen

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von November 2003 bis November 2005 am Fachbereich Chemie der Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert nicht nur für die Überlassung des Themas und den Freiheiten in der Bearbeitung und Durchführung meiner Forschungsprojekte, die ich innerhalb der letzten Jahre genießen durfte, sondern vor allem auch für viele interessante Diskussionen, sowohl fachlicher als auch privater Natur.

Für die freundliche Übernahme des Korreferats danke ich Prof. Dr. Wolfgang Ensinger.

Für die finanzielle, materielle und motivierende Unterstützung für bisherige Arbeiten sei der Metrohm AG, Herisau, Schweiz gedankt, insbesondere Helwig Schäfer und Dirk Schmitz.

Für die Möglichkeit der AFM-Aufnahmen, der Partikelgrößenbestimmung und der nächtlichen Verköstigung danke ich dem Arbeitskreis um Herrn Prof. Dr. Norbert Hampp, besonders allerdings Andreas Schönafinger.

Des Weiteren danke ich den Mitgliedern meines Arbeitskreises: Oliver Happel, Thomas Herrmann, Rüdiger Penzel, Natalia Fritzler und Anne Rieß. Unschuldigen an den Ergebnissen dieser Arbeit waren nicht zuletzt auch meine Vertiefungsstudenten, Sabine Kümpel, Markus Thiele und Anette Brunsen. Mein besonderer Dank für viele Stunden beherzter Diskussion geht an Andreas Grimm, der sich interessiert mit meinem Forschungsgebiet auseinandergesetzt hat. Nicht zuletzt soll auch den ehemaligen Mitgliedern dieses Arbeitskreises gedankt werden: Sven Holland, der mich in vielerlei Hinsicht durchs Studium, die Diplomarbeit und Doktorarbeit begleitet hat und mir immer produktiv kritisch zur Seite gestanden hat, und Thomas Eickhorst, ihm vor allem auch für viele Freizeitbeschäftigungen. Auch will ich Sandra Schütze für die Inspirationen und gegensätzliche Einblicke danken, die mich doch wider Erwarten weiter gebracht haben und hoffen, dass sich dies auch in der Zukunft als Arbeitskollegin nicht nur in einem guten Arbeitsklima auswirkt.

Auch möchte ich Prof. Donald E. Knuth für die Entwicklung von \TeX danken. So war ich nicht gezwungen, mich auf WinWord zu verlassen. Für besondere Leistungen in Bezug auf den Inhalt dieser Arbeit und deren Korrektur sei hier noch einmal Sven Holland, aber vor allem Elfriede Born und Kathrin Fehlberg gedankt.

Ogleich die Zeit der Dissertation eine arbeitsreiche war, so wurde die Fertigstellung dieser Arbeit auch durch viele Freunde außerhalb der Universität erst möglich. Ein herzliches Dankeschön an die Squasher, Tobias Klar, Daniel Kreß und Kathrin Fehlberg, nicht nur für die schmerzhaften Stunden, sondern auch für viele Erinnerungen. Ihr seid nicht nur ein Karnevalsverein. Auch meinen langjährigen Freunden gilt ein besonderer Dank, Carolin Gaul, Jan Siebenbrock und Andrea Jordan, für viele tapfer erarbeitete Lebensweisheiten und unzählige Joggingkilometer. Nicht zu vergessen, dem argentinischen Meerschweinchen Natalia Guerrero, das mich durch viele Tiefpunkte meines Lebens begleitet hat.

Mit meinen täglichen „Problemchen“ konnte ich mich über die gesamte Dauer meiner Dissertation an Nana Nehrbaß richten, die nicht zuletzt auch „Schuld“ daran ist, dass ich meinen Lebensweg mit dieser Arbeit in Marburg verbracht habe.

Meinen Eltern und deren Lebensgefährten, deren Hilfe und Unterstützung ich mir auf meinen Wegen immer sicher sein konnte.

Vor allem aber geht mein Dank an Sabine Krämer, die mich viele Jahre durchs Leben und die Welt begleitet hat.

Alle zu nennen, die mich auf meinem Weg bislang begleitet haben, wäre eine Unmöglichkeit. Euch soll hier gedankt werden, Ihr wisst sicher, wie wichtig Ihr für mich seid.

Kurzzusammenfassung

Michael Raskop

Neue stationäre Phasen zum Einsatz in der Ionenchromatographie

Stichworte: Stationäre Phasen, Latexpartikel, Ionomere, Ionene, Anionenchromatographie, Pfropfpolymerisation

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Anionenaustauscher vorgestellt, die durch neuartige Synthesemethoden erstmals hergestellt wurden und nähere Erklärungen der Konzepte zur Beschreibung des Anionenaustauschprozesses zulassen. Die Synthesemethoden basieren dabei auf Ausnutzung der Ausbildung einer Phasengrenze zwischen unfunktionalisiertem Trägermaterial und fluider Phase. Dies lässt eine regioselektive Pfropfpolymerisation von Ionomeren auf der Oberfläche eines Trägermaterials zu. Dadurch wird eine homogene Hydratation aller Anionenaustauscherfunktionen erreicht, sowie im Falle pellikularer Anionenaustauscher Inhomogenitäten der Hydratation der Anionenaustauscherfunktionen der Latexpartikel vermieden.

Durch die entwickelte Synthesemethode werden stationäre Phasen auf Basis von Polyelektrolyten und Ionen synthetisierbar, die bislang als nicht realisierbar galten und sich wie alle im Rahmen dieser Arbeit entwickelten stationären Phasen durch hohe Trennleistungen auszeichnen.

Durch die untersuchten stationären Phasen ist es möglich, das in der Literatur bekannte Konzept zur Beschreibung der auftretenden Signalasymmetrien für leicht polarisierbare Anionen zu widerlegen und gleichzeitig eine hinreichende Erklärung für diesen Effekt zu geben, der sich auf die nicht einheitliche Hydratation der Austauscherfunktionen zurückführen lässt. Durch regioselektive Synthese der Anionenaustauscher konnte eine definierte Hydratation gewährleistet werden, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde.

Abstract

Michael Raskop

New stationary phases for ion chromatography

Keywords: stationary phases, latex particles, ionomers, ionenes, ion chromatography, grafting

Within this dissertation several anion exchangers were introduced which were prepared using a novel synthetic method and allowed a closer assertion of the concept to describe the anion exchange processes. The synthetic methods are based upon the utilisation of the circumstance due the formation of a phase interface between a non functionalised carrier material and fluid phase. This allows a regioselective grafting of ionomer on the surface of the carrier material. Hence forming a homogeneous hydration of the anion exchange site, in the case of pellicular anion exchangers inhomogeneous hydration of the anion exchange sites of the latex particle is avoided.

Due to the developed synthetic method the manufacturing of stationary phases on the basis of polyelectrolytes and ionenes became possible which was assumed not to be realisable and like all anion exchanger within this dissertation feature high chromatographic efficiency.

Due to the investigation of these stationary phases it was accomplished to disprove the literature known concept to describe the observed asymmetries of the signals of polarisable anions and issue a statement for this effect which attributes to an inhomogeneous hydration of the anion exchange groups. With a regioselective synthesis of the ion exchange resins a regulated hydratation could be guaranteed which was developed in this work.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen der Ionenchromatographie	5
2.1	Einführung in die Chromatographie	5
2.1.1	Grundlegende Begriffe	5
2.1.2	Retentionsparameter	6
2.1.3	Retentionsfaktor, Selektivität und Auflösung	7
2.2	Theoretische Konzepte zur Beschreibung der Chromatographie	8
2.2.1	Das Modell der theoretischen Trennstufen	8
2.2.2	Die dynamische Theorie (Van-Deemter-Gleichung)	9
2.3	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	10
2.3.1	Trennprinzipien	11
2.4	Ionenchromatographie	12
2.4.1	Ionenaustauschromatographie (IC)	12
2.4.2	Ionenpaarchromatographie und Ionenausschlusschromatographie	13
2.4.3	Trennmechanismen	15
2.5	Thermodynamische Aspekte des Ionenaustauschprozesses	17
2.6	Retentionsmodelle in der Anionenchromatographie	19
2.6.1	Retentionsmodell für monovalente Eluenten	20
2.6.2	Retentionsmodell für polyvalente Eluenten	23
2.7	Apparativer Aufbau der Ionenchromatographie	26
2.7.1	Komponenten	26
2.7.2	Suppressortechnik	26
2.8	Detektionsverfahren in der Ionenchromatographie	29
2.8.1	Leitfähigkeitsdetektion	29
2.8.2	Weitere elektrochemische Detektionsarten	29
2.8.3	Photometrische Detektionsarten	30
2.8.4	Kopplungstechniken	30
3	Stationäre Phasen in der Anionenchromatographie	31
3.1	Kommerziell erhältliche stationäre Phasen zum Einsatz in der IC	32
3.1.1	Ethylvinylbenzol/Divinylbenzol Copolymere	33
3.1.2	Polymethacrylat- und Polyvinyl-Trägermaterialien	33
3.1.3	Styrol/Divinylbenzol-Trägermaterialien	35
3.1.4	Pellikulare Anionenaustauscher	37
3.1.5	Anionenaustauscher auf Silikat-Basis	42
3.1.6	Kronenether-Phasen	43
3.1.7	Monolithische Trägermaterialien	45
3.1.8	Kapillarsäulen	46
3.2	Anforderungen an organische Polymerharze für die Anwendung in der Ionenchromatographie	47
3.3	Bedeutung der Porosität von Polymerharzen	47
3.3.1	Dispersionspolymerisation	48

3.3.2	Suspensionspolymerisation	48
3.3.3	Zwei-Schritt-Quellverfahren nach Ugelstad	49
3.4	Copolymerisation	50
3.5	Funktionalisierungsreaktionen an organischen Polymerharzen	52
3.5.1	Direkte Sulfonierung von PS/DVB-Copolymeren	52
3.5.2	Direkte Funktionalisierung von PS/DVB-Copolymeren	53
3.5.3	Funktionalisierung von Methacrylat-Copolymeren	54
3.6	Kapazität von Ionenaustauschern	54
4	Emulsionspolymerisation	57
4.1	Historie der Emulsionspolymerisation	57
4.2	Eigenschaften der Emulsionspolymerisation	57
4.3	Theorie der Emulsionspolymerisationen	58
4.4	Theorie nach Smith und Ewart	60
4.5	Mikroemulsionspolymerisation	61
4.6	Miniemulsionspolymerisation	62
4.7	Patente zur Anwendung von Latexpartikeln in der IC	62
5	Methoden der Partikelcharakterisierung	63
5.1	Einzelpartikelmessverfahren	63
5.1.1	Abbildende Methoden	63
5.1.2	Lichtmikroskopie	64
5.1.3	Elektronenmikroskopie	64
5.1.4	Rastersondenmikroskopie	67
5.2	Partikelkollektivmessverfahren	70
5.2.1	Digitale Bildanalyse	70
5.2.2	Coulter-Counter-Verfahren	70
5.2.3	Dynamische Laserlichtstreuung (Dynamic Light Scattering)	70
5.2.4	Laserbeugung	73
5.2.5	Extinktionsmessverfahren	74
5.2.6	Siebanalyse	74
5.2.7	Sedimentationsanalyse	75
5.2.8	Akustospektrometrie	75
5.3	Chromatographische Verfahren	75
5.3.1	Größenausschlusschromatographie	75
5.3.2	Asymmetrische Feld-Fluss-Fraktionierung	76
6	Funktionelle Gruppen in der Anionenchromatographie	77
6.1	Klassische funktionelle Gruppen in der Anionenchromatographie	77
6.1.1	Länge der Alkylsubstituenten	80
6.1.2	Struktur der Alkylsubstituenten	80
6.1.3	Polarität der Alkylsubstituenten	81
6.2	Weitere funktionelle Gruppen auf Stickstoffbasis	81
6.2.1	Allylische funktionelle Gruppen	81
6.2.2	Polyfunktionelle Gruppen mit mehr als einem Stickstoffatom	82
6.2.3	Dendritische Strukturen	83
6.2.4	Polyelektrolyte	84
6.3	Neue funktionelle Gruppen	85
6.4	Kationische Funktionen auf Basis anderer Elemente	87

7	Mobile Phasen in der Anionenchromatographie	89
7.1	Bedeutung	89
7.2	Anwendungsgebiete	89
7.3	Auswahl des Eluenten	89
7.4	Ionische Eluentzusätze	90
7.5	Konzentration und pH-Wert des Eluenten	91
7.6	Nicht ionische Eluentzusätze	92
8	Regioselektive Herstellung neuer oberflächenfunktionalisierter Anionenaustauscher	95
8.1	EVOI-Methode - Funktionalisierung durch Beschichtung von Trägermaterialien	97
8.1.1	Definition	97
8.1.2	Monomere zur Beschichtung	98
8.1.3	Funktionalisierung der Monomere	101
8.1.4	Synthese und Charakterisierung	102
8.1.5	Chromatographische Eigenschaften	112
8.2	EVOII-Methode - Beschichtung von Trägermaterialien mit funktionellem Monomer	118
8.2.1	Bisheriger Entwicklungsstand	119
8.2.2	Ionomere als Pfropfreagenzien zur Herstellung von EVOII-Anionenaustauschern	124
8.2.3	Synthese und Charakterisierung	131
8.2.4	Chromatographische Eigenschaften	151
8.3	EVOIII-Methode - Funktionalisierung von Trägermaterialien durch anionische Ionomere	159
8.3.1	Definition	161
8.3.2	Monomere zur Beschichtung	163
8.3.3	Synthese und Charakterisierung	170
8.3.4	Chromatographische Eigenschaften	187
9	Herstellung neuartiger Latices für pellikulare Anionenaustauscher	217
9.1	Allgemeine Bedeutung	219
9.1.1	Stand der Entwicklung	219
9.1.2	Verständnis pellikularer Anionenaustauscher	221
9.2	Latexpartikel unterschiedlicher Quervernetzungsgrade	225
9.2.1	Definition	227
9.2.2	Synthese und Charakterisierung	227
9.2.3	Chromatographische Eigenschaften	230
9.3	Core-Shell Latexpartikel	234
9.3.1	Definition	234
9.3.2	Synthese und Charakterisierung	235
9.4	Beschichtete Latexpartikel	247
9.4.1	Definition	247
9.4.2	Synthese und Charakterisierung	248
9.4.3	Chromatographische Eigenschaften	251
10	Herstellung neuer Typen pellikularer Anionenaustauscher für die HPLC	255
10.1	Pelliculare Anionenaustauscher	255
10.1.1	Definition	256
10.1.2	Konventionelle pellikulare Anionenaustauscher	256
10.1.3	Funktionalisierung und Eigenschaften der Latexpartikel	259
10.1.4	Trägermaterial auf Basis von EVOIII	260
10.1.5	Synthese und Charakterisierung	262
10.1.6	Chromatographische Eigenschaften	264
10.2	Polyelektrolyte	281
10.2.1	Definition	282

10.2.2	Bisherige Arbeiten auf diesem Gebiet	282
10.2.3	Das Konzept der räumlichen Ladungstrennung	286
10.2.4	Synthese und Charakterisierung	288
10.2.5	Chromatographische Eigenschaften	297
10.3	Kommerziell erhältliche Polyelektrolyte	312
10.3.1	Polyquat P40U50	313
10.3.2	Bisheriger Entwicklungsstand	314
10.3.3	Chromatographische Eigenschaften	314
11	Zusammenfassung und Ausblick	317
12	Experimenteller Teil	327
12.1	Gerätespezifikationen	327
12.2	Verwendete Chemikalien und Reagenzien	327
12.3	Funktionalisierungsreaktionen von präfunktionellen Gruppen	327
12.3.1	Tetrahydrofurfurylringöffnung mit Bromwasserstoffsäure	327
12.3.2	Nukleophile Substitution einer Hydroxygruppe durch Brom an HPMA	327
12.3.3	Aminierung von Chlormethylgruppen	330
12.4	Beschichtungsreaktionen von Trägermaterial	330
12.4.1	Konventionelle Sulfonierung des Trägermaterials	330
12.4.2	Synthesen zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit	330
12.4.3	Beschichtungen unpolarer Trägermaterialien nach der EVOI-Methode	331
12.5	Beschichtete Trägermaterialien durch die EVOII-Methode	331
12.5.1	Synthese von Vinylbenzyl dimethylethylamin-Reaktionslösung	333
12.5.2	Synthese von Vinylbenzyl diethanolmethylamin-Reaktionslösung	333
12.5.3	Synthese von Vinylbenzyl dimethylaminoethanol-Reaktionslösung	333
12.5.4	Beschichtung von Trägermaterial mit funktionellem Vinylbenzylchlorid	333
12.5.5	Einfluss der Monomermenge auf die Beschichtungsreaktion mit ionischen Monomeren	333
12.5.6	Weitere Funktionalisierungen durch die EVOII-Methode	334
12.6	Funktionalisierte Trägermaterialien durch die EVOIII-Methode	334
12.6.1	Untersuchungen zum Einfluss der Monomermenge auf die Beschichtungsreaktion ionischer Monomere	335
12.6.2	Synthese von N,N'-(Divinylbenzyl)-N,N,N',N'-Tetramethylethylendiammoniumdichlorid	335
12.6.3	Synthese von N,N'-(Divinylbenzyl)-N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiammoniumdichlorid	337
12.6.4	Synthese von N-(Divinylbenzyl)-N,N-Ethyl dimethylammoniumchlorid	337
12.6.5	Synthese von N-(Divinylbenzyl)-N,N-Diethanolmethylammoniumchlorid	338
12.6.6	Synthese von N-(Divinylbenzyl)-N,N-Dimethylethanolammoniumchlorid	338
12.6.7	Umsetzung von Divinylbenzylchlorid mit Triethanolamin	338
12.6.8	Beschichtung von Trägermaterial mit N-(Vinylbenzyl)-N,N-Trialkylammoniumchlorid-Monomer	338
12.6.9	Beschichtung von Trägermaterial mit N,N'-(Divinylbenzyl)-N,N,N',N'-Hexalkyldiammoniumdichlorid-Monomer	339
12.6.10	Weitere Funktionalisierungsreaktionen durch die EVOIII-Methode	340
12.7	Niederkapazitative Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen	340
12.7.1	Milde konventionelle Sulfonierung	340
12.7.2	Beschichtung des Trägermaterials mit 4-Vinyl-benzolsulfonsäure Natriumsalz nach der EVOIII-Methode	340
12.8	Monolithische Phasen	342
12.8.1	Herstellung von PS/DVB-Monolithen	342

12.8.2	Herstellung von VBC/DVB-Monolithen	342
12.8.3	Direkte Funktionalisierung von VBC/DVB-Monolithen mit EDMA/DMEA/DEMA . .	342
12.9	Synthese von Latexpartikeln	343
12.9.1	Konventionelle VBC/DVB-Latices	343
12.9.2	VBC/DVB-Latices mit variierendem Quervernetzeranteil	344
12.9.3	Core-Shell-Latices mit Vinyltoluol	344
12.9.4	Core-Shell-Latices mit Chlorstyrol	346
12.9.5	Polystyrollatices	346
12.9.6	Beschichtete Latexpartikel	347
12.10	Synthese von Ionen	347
12.11	Konfektionierung von HPLC-Säulen	348
12.12	Kapazitätsbestimmung	349
12.12.1	Verdrängungsverfahren im Säulenkörper	349
12.12.2	Statische Sättigung	349

Anhang		350
---------------	--	------------

Abkürzungsverzeichnis

CMME	Chlormethylmethylether
CSS	Chlorsulfonsäure
DABCO	1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan
DEMA	Diethanolmethylamin
DMEA	Dimethylethanolamin
DVB	Divinylbenzol
EDMA	Ethyl dimethylamin
EVB	Ethylvinylbenzol
GC	Gaschromatographie
GLF	Grundleitfähigkeit
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
HETP	Height Equivalent to a theoretical Plate (Höhe eines theoretischen Bodens)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
IC	Ionenchromatographie
IC-ICP-AES	Online-Kopplung Ionenchromatographie mit der ICP-AES
IC-ICP-MS	Online-Kopplung Ionenchromatographie mit dem ICP-MS
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma
ICP-AES	Atomemissionsspektroskopie mit dem induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-MS	Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppeltem Plasma
ID	Innerer Durchmesser
IR	Infrarotspektroskopie
LC	Liquid Chromatography (Flüssigkeitschromatographie)
LF	Leitfähigkeitsdetektion
LLS	Laser Light Scattering (Dynamische Laserlichtstreuung)
MPa	Megapascal
MW	Mittelwert
na	nicht angegeben
nb	nicht bestimmt
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Magnetische Kernresonanz)
PMA	Polymethacrylat
PS	Polystyrol
PS-DVB	Polystyrol-Divenylbenzol-Copolymer
PV	Phasenverhältnis
Q	Makroskopische Austauschkapazität
RPLC	Reversed-Phase-Chromatographie
RSD	Relative Standard Deviation (Standardabweichung)
RT	Raumtemperatur
SD	Standardabweichung
TEA	Triethanolamin
THF	Tetrahydrofuran
TMA	Trimethylamin
UV/VIS	Spektralphotometrie im ultravioletten und sichtbaren Bereich
VBC	Vinylbenzylchlorid
v _S	Injektionsvolumen
VT	4-Vinyltoluol

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Ionenchromatographie besitzt gegenwärtig einen wichtigen Stellenwert unter den Trennverfahren. Das Gebiet der Trennverfahren ist eines der wichtigsten der heutigen analytischen Chemie, wobei die Chromatographie den größten Anteil inne hat. Neben der Erforschung der Grundlagen dieser Technologie und der angewandten Forschung auf diesem Gebiet wird dieser vor allem durch die breite Anwendung chromatographischer Verfahren bestimmt, weshalb die Chromatographie aus dem heutigem Laboralltag nicht mehr wegzudenken ist. Lenkt man das Augenmerk auf die Vielzahl der heute noch erscheinenden Publikationen, der unzähligen Tagungen und Konferenzen, die das Themengebiet der Chromatographie als Motivation haben, und die Vielzahl der Applikationen, so wird ersichtlich, welchen Stellenwert diese Methode besitzt. Aus heutiger Sicht ist eine qualitative, quantitative und qualitätsgesicherte Analyse durch die Chromatographie durch keine andere Methode substituierbar und somit von höchster Wichtigkeit für die gesamte Forschung und Anwendung.

Die Ionenchromatographie, ein Verfahren der Chromatographie, ist ein Teilbereich der chromatographischen Verfahren. Durch diese Methode lassen sich nicht nur die klassischen anorganischen Anionen qualitativ und quantitativ bestimmen, sondern auch organische, ionische Verbindungen, wie beispielsweise organische Säuren, Kohlenhydrate, Glycoproteine und Aminosäuren. Daraus wird ersichtlich, welchen Stellenwert die Ionenchromatographie in Gebieten der Forschung und der Applikation besitzt.

Seit der Einführung der Anionenchromatographie durch *Small*, *Stevens* und *Bauman* vor dreißig Jahren hat sich die Ionenchromatographie als Methode der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie etabliert und ihren Anteil in der modernen Analytik weiter ausgebaut. Speziell die Anionenchromatographie ist gegenwärtig eine unverzichtbare Methode zur Bestimmung anionischer Verbindungen. Anionische Verbindungen aus der fünften bis siebten Hauptgruppe des Periodensystems können mit anderen Verfahren, beispielsweise der Atomspektroskopie, nur unzureichend analysiert werden, da diese Verfahren, im Gegensatz zur Anionenchromatographie, nur eine eingeschränkte Speziesinformation liefern.

Das wichtigste Einsatzgebiet der modernen Anionenchromatographie ist die routinemäßige Untersuchung wässriger Lösungen dar, wobei die Trinkwasseranalytik, die maßgeblich zur Überwachung und Sicherstellung der Lebensqualität verantwortlich ist, eine zentrale Bedeutung besitzt. Des Weiteren gewinnt die Anionenchromatographie gerade in den kritischen, umweltrelevanten Fragestellungen an Bedeutung. Ein weiteres großes Anwendungsgebiet ist die Ultrapurenanalyse, für die sich diese Methode besonders eignet. Fragestellungen betreffen innerhalb dieses Gebietes vor allem die Analytik hochreiner Prozesschemikalien für die Halbleiterindustrie, die gegenwärtig von großer Bedeutung im täglichen Leben ist.

Das wichtigste Bauelement eines chromatographischen Systems ist dabei selbstverständlich die chromatographische Säule, was allgemein für alle chromatographischen Verfahren gilt. Im Falle der Anionenchromatographie, bei der auf Grund elektrostatischer Wechselwirkungen die Trennung der Analyten erfolgt, ist dies die Anionenaustauschersäule. Den kommerziell erhältlichen Anionenaustauschern ist gemein, dass diese eine gewisse Anzahl an Analyten durch einen chromatographischen Lauf zu trennen vermögen. Das große Interesse an dieser Methode zeigt sich auch in der Modellvielfalt kommerziell erhältlicher Anionenaustauscher für die unterschiedlichen Applikationen dieser Technik. So finden sich von den verschiedenen Herstellern über 50 verschiedene stationäre Phasen auf dem Markt, bei denen der chemische und strukturelle Aufbau der Anionenaustauschermaterialien allerdings in einem weitaus geringerem Maße variiert, ebenso bleiben die Säulendimensionen weitgehend gleich.

Letztere wird in der Anionenchromatographie durch die verwendeten Geräte limitiert. So folgt die Anionenchromatographie nicht dem Trend der ständigen Miniaturisierung, obwohl dies des öfteren propagandiert wird

und für viele potentiellen Anwender ein Kaufargument wäre. Die Limitierung wird nicht etwa durch die chemische Struktur der Anionenaustauscher vorgegeben, sondern wird maschinell durch die Chromatographiesysteme bedingt. Hier finden Suppressoren und Leitfähigkeitsdetektoren Gebrauch, die die Ionenchromatographie von den sonst üblichen Methoden der HPLC differenziert. Die Miniaturisierung der Anionenchromatographie kann somit nicht zu der üblicherweise beobachteten Verbesserung der Nachweisgrenzen führen.

Die Motivation auf diesem Forschungsgebiet zielt auf eine verbesserte Trennleistung durch Veränderung des strukturellen Aufbaus der Anionenaustauscher. Der Marktanteil der anfänglich eingesetzten oberflächenmodifizierten Trägermaterialien, aufgebaut aus sphärischen Partikeln mit einem Durchmesser von bis zu 30 μm , ist zu Gunsten pellikularer Anionenaustauscher zurückgegangen. Eine weitere Möglichkeit zum Aufbau einer Trägerstruktur wird durch den Einsatz von monolithischen Phasen ermöglicht. Diese zeichnen sich vor allem durch hohe Trennleistung, zusätzlich aber auch durch die Toleranz höherer Flussraten aus, die durch das Zwischenkornvolumen vorgegeben werden. Der Zeitaufwand verringert sich erheblich, die Trennleistung hingegen spielt nur eine untergeordnete Rolle. Eine gute Auflösung ist nötig, um Signale der zu untersuchten Analyten zeitlich von einander aufzulösen. Allerdings kommen in der Anionenchromatographie weitaus weniger Analyten in Frage, so dass die Anzahl der zu untersuchenden Analyten keine so hohen Ansprüche an die Trennleistung stellt, wie es in der Gaschromatographie der Fall sein kann.

Der chemische Aufbau hingegen ist von größter Wichtigkeit in Bezug auf die erhaltene Trennung. Unabhängig von den Säulendimensionen, die zum Einsatz kommen und unabhängig von der verwendeten Struktur der Trägermaterialien ist der chemische Aufbau bei allen stationären Phasen ähnlich klassifizierbar. Die Klassifizierung bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt unterteilte lediglich oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher und pellikulare Anionenaustauscher. Als zusätzliche Parameter zur Variation der Eigenschaften eines Trägermaterials wird üblicherweise der chemische Aufbau und die Funktionalisierung unterschieden.

Die erläuterte Unterteilung dient in der Anwendung der Anionenchromatographie lediglich beiläufig zur Abschätzung der Möglichkeit einer Applikation. Viel häufiger entscheidet die Applikation über den eingesetzten Anionenaustauscher einer speziellen Struktur, einer benötigten chemischen Modifizierung und die Art der Funktionalisierung für den jeweiligen Einsatz. Somit ist die Motivation sehr groß, die benötigten Trenneigenschaften eines Anionenaustauschers für möglichst viele Applikationen gleichzeitig bereitzustellen.

Vor allem aber gilt es für die Hersteller dieser Anionenaustauscher, die zu Grunde liegenden Gesetzmäßigkeiten des Anionenaustausches zu verstehen und diese durch gewolltes Design eines Anionenaustauschers auch einzusetzen. Obgleich das Ziel eines jeden Herstellers zweifellos nur die Produktion einer Anionenaustauschersäule umfasst, ist dieses nicht ohne eine vorangehende Grundlagenforschung zu erzielen. Dies gilt auch für den gegenwärtigen Zeitpunkt der Entwicklung auf diesem Gebiet.

Gegenwärtig befindet sich die Entwicklung von Anionenaustauschern in einer Stagnation. Es werden vorwiegend Arbeiten an monolithischen Phasen und auch an Kapillarsäulen durchgeführt. Somit sind in den letzten Jahren nur noch wenige Verbesserungen auf Seiten der Entwicklung der Anionenaustauscher zu vermelden gewesen. Die Gründe dafür sind vielfältig: Zum einen zielt der größte Anteil der Motivation auf die monolithischen Phasen ab, die wahrscheinlich in naher Zukunft die Anionenchromatographie dominieren werden. Zum anderen halten aber die Hersteller an konventionellen Herstellungsmethoden fest. Dies ist einerseits unkreativ, andererseits aber auch kosteneffizient. Dennoch ist gerade in dem Bereich der konventionellen Herstellungsmethoden die größte Verbesserung zu erwarten.

Üblicherweise können zwei Herstellungsarten unterschieden werden: Man unterscheidet die pellikular aufgebauten und die oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauscher. Die Herstellung über beide Strategien ist unabhängig von der Struktur des Anionenaustauschers identisch. Die Herstellung erfordert ein Trägermaterial, das, im Falle der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Anionenaustauscher, aus sphärischen Partikeln einer ausreichenden Dimension besteht. Generell gilt aber, dass alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen und Synthesen auf andere Trägermaterialmorphologien übertragbar sind. Das Trägermaterial wird anschließend funktionalisiert; im Falle der oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauscher mit kationischen Funktionen, die direkt als Anionenaustauscher Einsatz finden, im Falle der pellikularen Anionenaustauscher

entgegengesetzt, um anschließend Latexpartikel, die kationische Ladungen tragen, auf diesen elektrostatisch zu binden und die Anionenaustauscherfunktionen bereitzustellen. Bemerkenswert ist bei allen Herstellungsmethoden, dass die chemischen Umsetzungen quantitativ erfolgen, wodurch heutige Kenntnisse über regioselektive chemische Reaktionen außer Acht gelassen werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, die konventionellen Herstellungsverfahren der Anionenaustauscher auf das gegenwärtige Niveau der Chemie zu aktualisieren, um Verbesserungen in der Regioselektivität zu erreichen, Herstellungsverfahren andersartiger Anionenaustauscher zu ermöglichen und den gegenwärtigen Kenntnisstand um den Anionenaustauschprozess zu erweitern.

Das Ziel dieser Arbeit umfasst dabei nicht nur die Herstellung neuer Anionenaustauscher zum Einsatz in der Ionenchromatographie, sondern weitaus spezifischere Fragestellungen. Viele Aspekte der Anionenchromatographie basieren auf Vermutungen, die in der Vergangenheit nicht ausreichend geklärt oder bestätigt werden konnten. In der Literatur finden sich zahlreiche Ansätze zur Erklärung auftretender Selektivitäten und Signalsymmetrien, es muss aber explizit darauf hingewiesen werden, dass es sich bei einigen nur um empirische Erklärungen handelt. So hat sich in der Vergangenheit eine Erklärung für das Auftreten verringerter Signalsymmetrien für leicht polarisierbare Anionen durchgesetzt. Beschrieben wird diese gegenwärtig über einen zweiten Retentionsmechanismus, der auf sogenannte sekundäre Wechselwirkung zurückzuführen ist. Für die leicht polarisierbaren Anionen wird dieser beobachtete Effekt den π - π -Wechselwirkungen zugeschrieben, ungeachtet davon, dass dieser Effekt anscheinend nur in Verbindung mit elektrostatischer Wechselwirkung auftritt. Dennoch konnte dieses Postulat in Ermangelung von Anionenaustauschern, mit denen die eingehendere Untersuchungen dieses Effektes möglich wäre, nicht widerlegt werden. Dennoch existieren gerade in der Fachliteratur Beispiele kritischer Autoren, die zumindest die Möglichkeit in Betracht ziehen, dass dieses allgemein akzeptierte Postulat nur Gültigkeit bis zur Widerlegung besitzt.

„Da dies bei kovalent gebundenen Austauschpolymeren zur Zeit nicht realisiert werden kann, zielt die gegenwärtige Forschung darauf ab, Wege zu finden, die Gleichförmigkeit der Ionenaustauschfunktionen bei stationären Phasen dieser Art zu verbessern.“[1]

Dennoch wird weitläufig das Auftreten der Signalsymmetrien für leicht polarisierbare Anionen durch das Vorhandensein von π - π -Wechselwirkungen erklärt.

Dieses Beispiel zeigt, dass in der Anionenchromatographie noch ein großer Handlungsbedarf besteht, der dadurch bedingt ist, dass nicht ausreichend unterschiedliche stationäre Phasen zur Verfügung stehen, die es erlauben, dieser Fragestellungen nachzugehen. Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt werden, dass das eben erläuterte Postulat keine Gültigkeit besitzt und sich jeglicher experimenteller und theoretischer Grundlage entzieht.

Dazu werden verschiedene Anionenaustauschertypen synthetisiert und charakterisiert, die im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelt wurden und teilweise Einzug in die Kommerzialisierung gefunden haben.

Auf dem Gebiet der oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauscher stagnierte in den letzten Jahren die Entwicklung drastisch, da dieser Art von Anionenaustauscher nur eine geringe Leistungsfähigkeit zugesprochen wurde. In der Vergangenheit kamen gerade diese durch ihre hohe Austauschkapazität zum Einsatz, wurden aber in Folge der Einführung der suppressierten Ionenchromatographie durch leistungsfähigere pellikulare Anionenaustauscher ersetzt, die eine weitaus geringere Kapazität aufweisen und somit für den Einsatz in der suppressierten Anionenchromatographie als besser geeignet erschienen.

Die Synthese von oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschern unterteilt sich in mehrere Schritte: Nach der Herstellung des Trägermaterials folgt eine Präfunktionalisierung, die es im finalen Syntheseschritt ermöglicht, die eigentliche Anionenaustauscherfunktion einzuführen. Die Reaktionsführung wird dabei so gewählt, dass, unabhängig von der zu Grunde liegenden Chemie, die Reaktionen quantitativ in konzentrierten und hochreaktiven Reagenzsuspensionen durchgeführt werden. Ungeachtet von der mechanischen Beanspruchung ist bei jeglicher Art dieser Reaktionsführung keinerlei Regioselektivität gegeben, was für alle Anionenaustauscher dieses Typs gilt.

Obwohl die Regioselektivität aber von entscheidender Bedeutung für die Synthese von Anionenaustauschern ist, fand ihre Kontrolle bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt keinerlei Beachtung. Betrachtet man chromatographische Theorien zur Erklärung chromatographischer Trennungen, so wird aus diesen ersichtlich, dass der Massentransfer eine entscheidende Größe ist. Auch findet man Hinweise, dass die Homogenität der Anionenaustauscherfunktionen in Bezug auf Hydratation und Morphologie Einfluss auf den stattfindenden Trennprozess besitzt.

Im Rahmen dieser Arbeit soll nicht nur gezeigt werden, dass diese Annahme bestätigt werden kann, sondern dass unter Beachtung der vorliegenden Theorien Synthesen dieser Anionenaustauscher ermöglicht werden, die zu äußerst effizienten Anionenaustauschern führen und universelle Einsetzbarkeit besitzen. Dies wird durch Anwendung regioselektiver Synthesen erreicht, die speziell im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelt wurden. Spezielle Synthesestrategien ermöglichen die regioselektive Etablierung funktioneller Gruppen an Trägermaterialien mit zeitgemäßer Anionenaustauschkapazität. Die so erhaltenen oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauscher zeichnen sich nicht nur durch eine Effizienz aus, die im Bereich pellikularer Anionenaustauscher liegt, sondern zeigen neue, interessante Selektivitäten.

Dies wird dadurch ermöglicht, dass die Funktionalisierung nicht mehr mit konzentrierten Reagenzien unter Exposition des Trägermaterials durchgeführt wird. Drei neue Verfahren werden gezeigt werden, die im Rahmen dieser Arbeit erstmalig speziell für die Synthese von Anionenaustauschern entwickelt worden sind.

Es soll im Rahmen dieser Arbeit nicht nur gezeigt werden, dass eine generelle Anwendbarkeit der entwickelten Methoden für die Herstellung von Anionenaustauschern möglich ist, sondern auch, dass die hier vorgestellten Anionenaustauscher bereits in einem frühen Forschungsstadium leistungsfähiger als konventionelle Anionenaustauscher sind. Zudem werden Konzepte erläutert, die es ermöglichen, den Anionenaustauschprozess detaillierter zu beschreiben und somit Synthesen, die teilweise in dieser Arbeit schon gezeigt werden, sowie auch zukünftige, zu ermöglichen. Die so entwickelten Konzepte und Theorien lassen sich auf die hier vorgestellten Anionenaustauscher anwenden, widerlegen bekannte Postulate und besitzen allgemeine Gültigkeit. Die hier vorgestellten Ergebnisse stellen eine Weiter- und Neuentwicklung bisheriger Anionenaustauscher dar und werden sich auch auf andere Trägermaterialien, die in wenigen Jahren den Markt dominieren werden, übertragen lassen.

2 Grundlagen der Ionenchromatographie

2.1 Einführung in die Chromatographie

Der russische Botaniker, *Michail Tswett*, stellte 1906 die erste, auf einer Säulentechnik basierende, chromatographische Trennmethode vor. Diese mit Calciumcarbonat gepackte Säule ermöglichte es ihm, Laubpigmente wie Chlorophyll und Spirilloxanthin zu trennen. Durch die Beobachtung farbiger Banden, die entlang der Säule wanderten, wurde der Begriff **Chromatographie** (griechisch *chroma* für Farbe und *graphein* für schreiben) geprägt[2].

2.1.1 Grundlegende Begriffe

Das Prinzip der Chromatographie basiert auf der sich wiederholenden Verteilung eines Analyten zwischen zwei nicht mischbaren Phasen. Die zu analysierende Substanz ist in der mobilen Phase gelöst und durchströmt eine stationäre Phase. Dabei kann die mobile Phase flüssig, gasförmig oder überkritisch sein. Durch die Wechselwirkungen des Eluentenstroms, insbesondere der des Analyten an der stationären Phase, erfolgt die Trennung nach einer ausreichenden Laufstrecke. Hierbei unterscheidet man grundsätzlich zwei verschiedene Arten der Chromatographie: Die Planar- und die Säulenchromatographie. Bei der Planarchromatographie durchfließt die mobile Phase die stationäre Phase und legt dabei eine gewisse Laufstrecke zurück. Nach erfolgter Trennung befinden sich die Substanzen getrennt auf der stationären Phase und werden dort direkt detektiert. Im Falle von Chromophoren sind diese sichtbar, im Falle anderer Stoffklassen durch aufwändige Detektionsarten nachweisbar. Die gebräuchlichsten dieser Methoden sind die Papierchromatographie oder die Dünnschichtchromatographie.

In der Säulenchromatographie kommen chromatographische Säulen zur Anwendung. Die hier gebräuchlichen Methoden sind die Gaschromatographie (GC) und die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC, engl. *High Performance Liquid Chromatographie*). Hierbei durchfließen die einzelnen Analyten in der mobilen Phase alle dieselbe Trennstrecke, verlassen jedoch den Säulenkörper nach verschiedenen Zeiten (s.g. Retentionszeiten) und werden extern detektiert. Die Klassifizierung letzterer Methoden erfolgt nach den Verwendung findenden mobilen und stationären Phasen (Tabelle 2.1).

Die Klassifizierung erfolgt nach chemisch-physikalischer Wechselwirkung des Analyten bei der Passage in der mobilen Phase mit der stationären: Der Verteilung und der Adsorption. Adsorptionschromatographie basiert auf der direkten Interaktion des Analyten mit der stationären Phase. Dies ist bei der GSC und der LSC der Fall. Verteilungschromatographie findet man bei denjenigen Methoden, bei denen die stationäre Phase immobilisiert ist, wie in der GLC und LLC.

Tabelle 2.1: Klassifizierungen in der Säulenchromatographie nach mobiler und stationärer Phase.

	gasförmige mobile Phase	flüssige mobile Phase
feste stationäre Phase	GSC (gas-solid-chrom.)	LSC (liquid-solid-chrom.)
flüssige stationäre Phase	GLC (gas-liquid-chrom.)	LLC (liquid-liquid-chrom.)

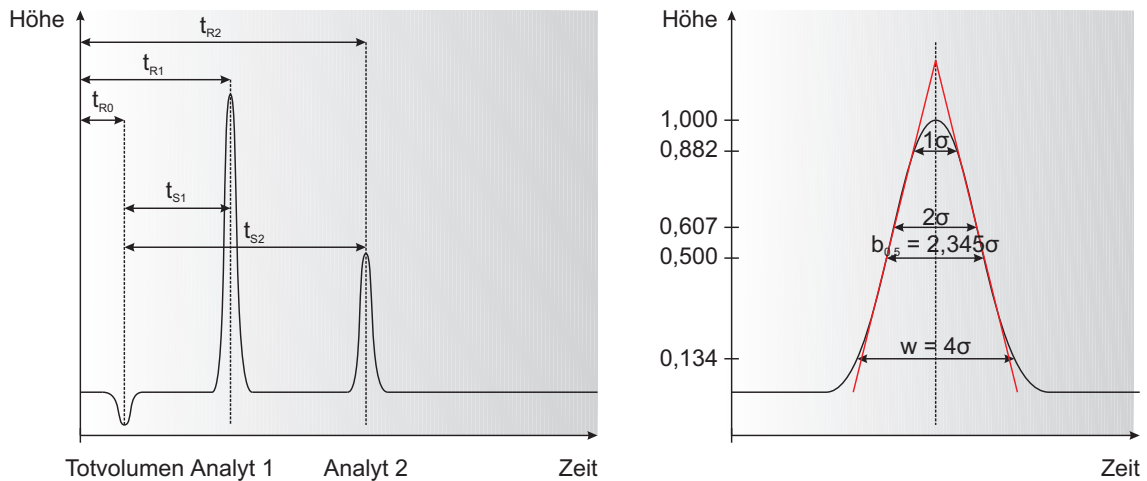


Abbildung 2.1: Links: Idealisiertes Chromatogramm eines Zweikomponentensystems[3]. Rechts: Gaußverteilung mit den wichtigen Kenngrößen.

Die Methoden der Flüssig-Chromatographie lassen sich sowohl in chromatographischen Säulen als auch als planare, das heißt als Dünnschicht- oder Papier-Chromatographiemethoden anwenden. Die gaschromatographischen Methoden sind auf Säulen und Kapillaren beschränkt.

2.1.2 Retentionsparameter

Bei einer chromatographischen Methode beobachtet man ein dynamisches Gleichgewicht für die vorhandenen Substanzen zwischen den beteiligten Phasen. Dieses Gleichgewicht ist das Verteilungsgleichgewicht. Eine erfolgreiche Trennung ist nur dann gegeben, wenn sich die **Verteilungskoeffizienten** D_A der zu trennenden Substanzen hinreichend voneinander unterscheiden. D ist definiert als das Verhältnis der Konzentrationen einer Substanz (A) zwischen mobiler (Index M) und stationärer Phase (Index S):

$$D_A = \frac{cA_S}{cA_M} \quad (2.1)$$

Demnach werden Stoffe mit hohem Verteilungskoeffizienten D stärker von der stationären Phase zurückgehalten als solche mit kleinem Verteilungskoeffizienten.

Die Chromatogramme stellen Aufzeichnungen des Auslassvolumens oder der Zeit gegen das erhaltene Detektorsignal dar (Konzentration oder Masse als Funktion der Zeit oder des Volumens). Das erhaltene Detektorsignal sollte möglichst über einen großen Bereich proportional zur Konzentration eines Analyten, idealerweise aller Analyten sein. Die gemessene Verweil- oder **Bruttoretentionszeit** t_R setzt sich folgendermaßen additiv zusammen: Dem Aufenthalt des Analyten auf der Trennstrecke oder der stationären Phase (**Nettoretentionszeit** t_S) und der reinen Durchflusszeit des Eluenten oder der mobilen Phase (**Totzeit** t_M):

$$t_R = t_S + t_M \quad (2.2)$$

Hierbei detektiert man keine unendlich schmalen Signale, sondern verbreiterte Kurven (engl. *Peaks*). Dies kommt durch Kanalbildung, Diffusionsprozesse und Unregelmäßigkeiten in der Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationärer Phase zu Stande und führt zu kleineren und größeren Nettoretentionszeiten der einzelnen Analyten. Diese stellen im Idealfall gaußförmige Signale dar (siehe Abbildung 2.1).

Für alle chromatographischen Methoden gilt hierbei: Je länger die Verweilzeit eines Analyten bei der chromatographischen Trennung in der Säule oder Kapillare ist, desto mehr nehmen diese Diffusionsprozesse an Relevanz zu und führen zu verbreiterten Signalen bei steigender Retentionszeit.

In Abbildung 2.1 auf der vorherigen Seite ist ein solches, durch Diffusionsprozesse entstandenes, verbreitertes Signal mit den dazugehörigen mathematischen Parametern gezeigt.

Zur Berechnung der Qualität der erfolgten Trennung, zum Beispiel der Trenn- und Retentionsparameter, benötigt man zwei mathematische Parameter, die sich aus den Signalen des Chromatogramms ableiten lassen: Als Halbwertsbreite $b_{0,5}$ bezeichnet man die Breite der gaußförmigen Glockenkurve auf halber Höhe. Dies entspricht der 2,354-fachen Varianz von σ der Verteilung. Die **Basisbreite** w ist definiert durch die Schnittpunkte der Wendetangenten mit der Abzisse, gleichbedeutend mit 4σ . Die Abweichung der Symmetrie der erhaltenen Glockenkurve kann durch den **Symmetriefaktor** T erfasst werden. Hierbei wird durch den Mittelpunkt der Gaußkurve eine Senkrechte erstellt und das Verhältnis der erhaltenen halben Breiten (A und B) der Gaußfunktion bei 10% der Höhe mittels der Formel 2.3 bestimmt:

$$T = \frac{B}{A} \quad (2.3)$$

Eine ideale gaußförmige Verteilung sollte einen Symmetriefaktor von $T = 1$ besitzen, während man in der Praxis jedoch erhebliche Abweichungen von diesem Wert erhält. Angestrebt wird hier ein Symmetriefaktor von $T = 0,9$ bis $T = 1,1$.

2.1.3 Retentionsfaktor, Selektivität und Auflösung

Die Einführung eines **Retentionsfaktors** k' lässt qualitative Aussagen über Retentionszeiten eines Analyten unter vergleichbaren Bedingungen zu. Da die Retentionszeit und damit die Verweildauer des Analyten auf der stationären Phase von den chromatographischen Eigenschaften abhängt, ist eine Standardisierung für verschiedene chromatographische Systeme nötig. Der Retentionsfaktor gibt an, um welchen Faktor sich der Analyt länger auf der stationären als in der mobilen Phase aufhält. Mathematisch ist er definiert als Produkt des Verteilungskoeffizienten D und dem Verhältnis des Phasenvolumens von mobiler V_M zu stationärer V_S Phase. Dies entspricht dem Verhältnis von Nettoretentionszeit zur Totzeit oder dem Quotient aus der Länge der Trennstrecke L und der Geschwindigkeit der mobilen Phase u :

$$k' = D \cdot \frac{V_S}{V_M} = D \cdot \frac{m_S}{V_M} = \frac{t_S}{t_M} = \frac{u \cdot t_R}{L} - 1 \quad (2.4)$$

Ist der Retentionsfaktor k' klein, so eluiert der Analyt nahe der Totzeit. Bei großen Werten erfolgt die Elution erst nach langen Messzeiten. In der Praxis werden Werte von $k' = 2$ bis $k' = 5$ angestrebt.

Bei Mehrkomponentensystemen ist es nicht nur ausreichend, dass der Retentionsfaktor sich in einem akzeptablen Bereich befindet, sondern auch dass sich diese hinreichend voneinander unterscheiden. Zur Bestimmung dieses Parameters wird der **Selektivitätskoeffizient** α eingeführt. Dieser wird als relativer Trennfaktor bezeichnet, gilt als Maß für die Trennbarkeit zweier Analyten und ist definiert wie folgt:

$$\alpha = \frac{t_{S2}}{t_{S1}} = \frac{k'_2}{k'_1} \quad \text{mit} \quad k'_2 > k'_1 \quad (2.5)$$

Liegen die beiden Signale zweier oder mehrerer Analyten direkt übereinander, das heißt beide Analyten besitzen identische Retentionszeiten, so ist $\alpha = 1$ und es kommt zur Koelution. Je größer α ist, desto besser sind die Analyten voneinander getrennt. Mit steigendem Selektivitätskoeffizient steigt auch die benötigte Retentionszeit und somit der Zeitaufwand. Man strebt einen Selektivitätskoeffizienten von $\alpha = 1,5$ an. Der Selektivitätskoeffizient kann aber eine chromatographische Trennung nicht eindeutig definieren. Selbst bei großen Werten von α können Stoffe noch koeluiieren, da die Breite der erhaltenen Signale nicht in diese Betrachtung einfließt. Ein besseres Maß zur Beschreibung der Qualität der Trennung ist daher die **Auflösung** R (engl. *Resolution*). Diese berücksichtigt nicht nur die relativen Lagen der Signale zueinander, sondern auch die Breite (Halbwertsbreite b_0 oder Basisbreite w , ersichtlich aus Abbildung 2.3, der durch Diffusionsprozesse entstandenen Banden).

$$R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\frac{w_1 + w_2}{2}} = \frac{2 \cdot \Delta t_R}{w_1 + w_2} = 1,98 \cdot \frac{t_{R2} - t_{R1}}{b_{(0,5)1} + b_{(0,5)2}} \quad (2.6)$$

Ist die Differenz der Retentionszeiten im Verhältnis zu deren Halbwerts- oder Basisbreite groß, so erhält man eine hohe Auflösung. Unter Annahme einer idealen Verteilung ist eine Identifizierung zweier Analyten noch bei einer Auflösung von $R = 0,5$ möglich. Für eine qualitative Trennung benötigt man eine Auflösung von $R = 1$, für eine Quantifizierung strebt man Auflösungen im Bereich von $R = 1,2$ bis $R = 1,5$ an. Auflösungen über $R = 2$ sind nicht wünschenswert, da der hiermit verbundene Zeitaufwand für die Analyse zu groß ist.

2.2 Theoretische Konzepte zur Beschreibung der Chromatographie

Das Modell der theoretischen Trennstufen wurde vom Konzept des Destillationsprozesses auf die chromatographischen Methoden übertragen. In diesem Konzept wird die stationäre Phase in einzelne Trennstufen unterteilt, in jeder einzelnen findet eine reversible und unendlich schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationärer Phase statt. Die Anzahl dieser **theoretischen Trennstufen** beschreibt die Effizienz einer Destillation.

2.2.1 Das Modell der theoretischen Trennstufen

Die Anzahl an **theoretischen Trennstufen** N kann unter Verwendung der Halbwertsbreiten und der Bruttoretentionszeit errechnet werden.

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = 8 \cdot \ln(2) \cdot \left(\frac{t_R}{b_{0,5}} \right)^2 = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2 \quad (2.7)$$

Anstelle der Anzahl der theoretischen Trennstufen ist alternativ auch die Angabe der **Trennstufenhöhe HETP** (engl. *Height equivalent to a theoretical plate*) zur Beschreibung der Trennleistung möglich.

$$\text{HETP} = \frac{L}{N} = \frac{\sigma^2}{L} = \frac{L}{8 \cdot \ln(2)} \cdot \left(\frac{b_{0,5}}{t_R} \right)^2 = \frac{L}{16} \cdot \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 \quad (2.8)$$

Zwei Substanzen lassen sich noch voneinander trennen, wenn sich deren Selektivitätskoeffizient hinreichend unterscheidet. Des Weiteren ist die Berechnung der benötigten Trennstufenzahl oder Trennstufenhöhe möglich, die zur Separierung zweier Substanzen nötig sind. Das Konzept der theoretischen Trennstufen erklärt das Auftreten der gaußförmigen Signale. Hier wird angenommen, dass Strömungs- und Diffusionsprozesse nur in einer endlich schnellen und unvollständigen Gleichgewichtseinstellung zwischen mobiler und stationärer Phase erfolgen. Dadurch verbreitert sich ein anfangs endlich schmales Signal mit längerer Aufenthaltszeit auf der stationären Phase zunehmend. Die Berechnung der Trennleistung in Formel 2.7 setzt ideal gaußförmige Signale voraus. Dieser Umstand ist in der Realität selten anzutreffen. Bei asymmetrischen Signalen muss die Berechnung unter Einbeziehung der Asymmetrie erfolgen. Hier gibt folgende Formel näherungsweise sinnvolle Werte:

$$N = 41,7 \cdot \frac{\left[\frac{t_R}{b_{0,5}} \right]^2}{A_s + 1,25} \quad (2.9)$$

Eine **effektive Trennstufenzahl** n , welche die reale Trennleistung besser beschreibt, ist um den Retentionsfaktor k' korrigiert und berechnet sich folgendermaßen:

$$n = N \cdot \left(\frac{k'}{k' + 1} \right)^2 \quad (2.10)$$

2.2.2 Die dynamische Theorie (Van-Deemter-Gleichung)

Die Theorie der theoretischen Trennstufen ist mit Schwächen behaftet, da bei Destillation oder Chromatographie grundsätzlich zwei verschiedene physikalisch-chemische Effekte zum Tragen kommen. Zum anderen beachtet die Theorie der theoretischen Trennstufen nicht den Einfluss der stationären Phase.

Deren Art und Qualität hat entscheidenden Einfluss auf die erhaltene Trennleistung. Hier ist die **dynamische Theorie** oder **Van-Deemter-Gleichung** besser zur Beschreibung geeignet.

Die zusätzlich Einfluss nehmende Größe ist unter anderem die Flussrate der mobilen Phase, Schichtdicke von Oberflächenfilmen auf dem Trägermaterial und der Partikeldurchmesser der stationären Phase.

Die Van-Deemter-Theorie stellt aber grundsätzlich nur eine Erweiterung der Theorie der theoretischen Trennstufen dar. Folgende Gegebenheiten wurden zusätzlich berücksichtigt:

- die Gleichgewichtseinstellung erfolgt gehemmt und nicht spontan
- verzögerter Massentransport in den beiden Phasen (stationär/mobil)
- keine homogene Flussratenverteilung in der Säule
- zusätzliche Effekte durch Streudiffusion und Ausbildung von Kanälen
- longitudinaldiffusion unabhängig von Flussrate, aber abhängig von Retentionszeit

Der Zusammenhang zwischen den oben genannten Effekten und dem Modell der theoretischen Trennstufen wird durch die Van-Deemter-Gleichung dargestellt:

$$\text{HETP} = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (2.11)$$

Der **Term A** beschreibt die Streudiffusion (*Eddy-Diffusion*). Diese ist für eine Bandenverbreiterung durch unterschiedlich zurückgelegte Wege der mobilen Phase innerhalb der Säule verantwortlich. Meist ist die Eddy-Diffusion bei einer Säule konfektionierungsbedingt:

$$A = 2 \cdot \lambda \cdot d_p \quad (2.12)$$

In Gleichung 2.12 ist λ die statistische Unregelmäßigkeit der stationären Phase und meist bedingt durch die Konfektionierung. d_p ist der mittlere Teilchendurchmesser. Durch einen kleineren Teilchendurchmesser und eine geringere statistische Verteilung der Teilchendispersität lassen sich geringere HETP erreichen beziehungsweise bessere Trennleistungen, unabhängig von der Flussrate.

Der **Term B** beschreibt die **Longitudinaldiffusion** in Strömungsrichtung. Diese kann gleich der Strömungsrichtung oder ihr entgegengerichtet sein. Die Longitudinaldiffusion ist vor allem in der Gaschromatographie von Bedeutung, da hier dieser Term um vier bis fünf Größenordnungen höher ist als in der Flüssigkeitschromatographie:

$$B = 2 \cdot \gamma \cdot D_M \quad (2.13)$$

Die Longitudinaldiffusion wird über das Produkt von Diffusionskoeffizienten D_M und Labyrinthfaktor γ berechnet, welcher die Porösität der stationären Phase beschreibt. Die Abhängigkeit der Longitudinaldiffusion ist direkt antiproportional zur Strömungsgeschwindigkeit u .

Der **Term C** wird als Massenübergangsterm bezeichnet. Da der Massentransfer nicht unendlich schnell vollzogen und damit eine vollständige Gleichgewichtseinstellung unterbunden wird, trägt dieser Effekt maßgeblich zur Bandenverbreiterung bei. Je höher die Flussrate u , desto stärker die Störung der Gleichgewichtseinstellung. Dieser Effekt ist direkt proportional zur Flussrate. Die Verzögerungen des Massentransfers resultieren aus den

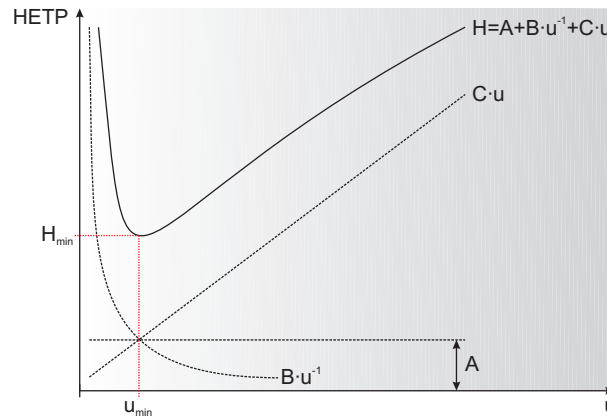


Abbildung 2.2: Graphische Darstellung der Van-Deemter-Gleichung.

Unterschieden der Diffusionskoeffizienten in mobiler und stationärer Phase, wodurch gerade die Analyten hinter dem Signalmaximum zurückfallen, die sich in den Poren der stationären Phase aufhalten. Durch kurze Diffusionswege und schnelle Austauschvorgänge lässt sich der Einfluss des Massentransfers auf die Trennleistung reduzieren. Zur Minimierung dieses Effektes sind Poren auf der Oberfläche vorteilhaft, im Gegensatz zu Poren, die sich im Inneren des Trägermaterials befinden. Der Massentransferterm lässt sich wie folgt berechnen:

$$C = \frac{16 \cdot k'}{\pi \cdot (1 + k')} \cdot \frac{dp^2}{D_S} \quad (2.14)$$

Die graphische Darstellung (Abbildung 2.2) der Van-Deemter-Gleichung ergibt eine hyperbelartige Kurve. Das gezeigte Minimum liegt bei minimaler Trennstufenhöhe und maximaler Trennleistung bei gegebener Flussrate. Dieses gilt es zu erreichen. Die dynamische Theorie berücksichtigt allerdings nicht, dass die Terme A, B und C nicht vollkommen unabhängig voneinander sind. In der Realität findet sich eine Abhängigkeit zwischen all den genannten Parametern, die die Einstellung der Flussrate u auf die höchstmögliche Trennleistung schwierig machen.

Eine Erweiterung der dynamischen Theorie ist durch Einbezug mathematischer Erklärung möglich. Allerdings lassen sich diese Theorien nicht mehr veranschaulichen[4, 5]. Es existieren viele Veröffentlichungen auf diesem Gebiet[6, 7]. Eine der wichtigsten Theorien stellt die **Random-Walk** genannte Theorie dar[8].

2.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Der Begriff der **Hochleistungsflüssigkeitschromatographie** (HPLC, engl. *high performance liquid chromatography*) fasst die verschiedenen Verfahren der Flüssigkeitschromatographie zusammen. Mit dieser Methode können die verschiedensten Substanzklassen analysiert werden. Zu den Verfahren der Flüssigkeitschromatographie zählt auch die Ionenchromatographie (IC). Die HPLC stellt eine der wichtigsten Methoden in der analytischen Chemie dar.

Das klassische Verfahren der Flüssigkeitschromatographie (LC) und die daraus entwickelte Methode der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) sind gegenwärtig im Aufgabengebiet getrennt. Die HPLC wird auf Grund von drastischer Miniaturisierung nur noch für analytische Problemstellungen verwendet, während die LC präparativ zum Einsatz kommt. Die Vorteile der HPLC gegenüber der klassischen LC sind:

- hohe chromatographische Effizienz
- kontinuierliche Arbeitsweise

- Online-Detektion der getrennten Substanzen
- hohe Empfindlichkeit
- Reproduzierbarkeit
- kurze Analysezeiten

Während die Methode der LC nur aus einem Lösungsmittelreservoir und einer Säule besteht, ist die Methode der HPLC apparativ aufwändiger. Ein typisches HPLC-System besteht aus folgenden Komponenten:

- Hochleistungspumpe (kontinuierliche Flussrate bei hohem Druck) mit Vorrat für Eluenten (mobile Phase)
- Injektor zur Probenaufgabe
- chromatographische Trennsäule
- Detektionssystem mit Datenverarbeitung

Die HPLC stellt hohe Anforderungen an die verwendeten Bauteile (Abbildung 2.7 auf Seite 26). Da man bei einem Druck zwischen 5 und 50 MPa arbeitet, sind spezielle Techniken erforderlich. So muss die Pumpe diese Drücke bei konstanter Flussrate pulsationsfrei liefern. Die Injektion verläuft über spezielle Schleifeninjektoren, bei denen das System nicht zur Injektion unterbrochen werden muss. Diese erlauben das Einbringen der Probe in das unter Druck stehende System. Die mobile Phase sowie die Säule müssen der gegebenen Fragestellung angepasst werden. Zudem muss das verwendete Material der Säule beständig gegenüber der mechanischen wie auch der chemischen Belastung sein.

2.3.1 Trennprinzipien

Die Methoden der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie können nach der chemisch-physikalischen Wechselwirkung zwischen Analyt und stationärer Phase weiter differenziert werden:

- Verteilung
- Adsorption
- Größenausschluss
- Affinität
- Ionenaustausch
- Ionenpaarbildung
- Ionenausschluss

Adsorptionschromatographie

Die **Adsorptionschromatographie** oder Flüssig-Fest-Chromatographie (LSC, engl. *liquid solid chromatography*) ist die klassische Form der Flüssigkeitschromatographie.

Einige der stationären Phasen, die in der Adsorptionschromatographie zur Anwendung kommen, basieren auf Kieselgel, Aluminiumoxid oder Polymerträgern. Die Methode kann in zwei weitere Methoden unterteilt werden. Bei der Normalphasen-Chromatographie (NPC) kommt ein polares Trägermaterial zum Einsatz, zum Beispiel Silikagel in Verbindung mit einem unpolaren Eluenten, zum Beispiel Kohlenwasserstoffe.

Verteilungschromatographie

Bei der Umkehrphasenchromatographie (RPC, engl. *reversed phase chromatography*) bestehen inverse Bedingungen: Unpolare stationäre Phase mit polaren Eluenten. Gegenwärtig findet fast nur noch die RPC Verwendung.

Die **Verteilungschromatographie** ist die am häufigsten eingesetzte Methode der Flüssigkeitschromatographie. Die Anwendung beschränkte sich früher auf nichtionische, polare Verbindungen niedriger bis mittlerer Molekülmasse. Heute gilt diese Beschränkung durch Derivatisierung und Ionenpaarbildung nicht mehr. So sind Methoden verfügbar, die die Analyse ionischer Verbindungen ermöglichen.

Dieser Trennmechanismus ist vor allem in der Gaschromatographie von Bedeutung, wenn beschichtete Kapillare als stationäre Phasen zur Anwendung kommen.

Größenausschlusschromatographie

Die **Größenausschlusschromatographie** (SEC, engl. *size exclusion chromatography*) ermöglicht die Trennung der Analyten auf Grund ihrer Molekülgröße. Als stationäre Phasen kommen hier Silikagele oder Polymerpartikel mit definiertem Porenvolumen zum Einsatz. Durch die unterschiedliche Größe der zu analysierenden Substanz ist die Verweilzeit innerhalb der Poren des Trägers unterschiedlich. Wird eine bestimmte Größe überschritten, kommt es nicht zu einer Retention und der Analyt eluiert im Totvolumen. Bei dieser Methode sind physikalisch-chemische Wechselwirkungen unerwünscht. Zum Einsatz kommt diese Methode vor allem in der Bioanalytik und Polymerchemie.

Affinitätschromatographie

Die **Affinitätschromatographie** ermöglicht die Trennung von Stoffgemischen durch selektive oder spezifische Wechselwirkungen. Ein Beispiel für spezielle Wechselwirkungen sind jene zwischen Antikörpern und Antigenen. Für die Anwendung wird einer der beiden miteinander wechselwirkenden Stoffe auf einer stationären Phase immobilisiert, der andere im oder als Eluent über die stationäre Phase befördert. In der Wirkstoffforschung ist dieses Verfahren weit verbreitet.

2.4 Ionenchromatographie

Unter den Methoden der **Ionenchromatographie** werden moderne, effiziente Methoden zur Trennung und Bestimmung von Ionen an Ionenaustauscherharzen zusammengefasst, die im weiteren Verlauf dargestellt werden sollen.

2.4.1 Ionenaustauschchromatographie (IC)

Der Trennmechanismus der **Ionenchromatographie** beruht auf einer reversiblen, chemischen Reaktion der Wechselwirkung des in der mobilen Phase enthaltenen Analyten A mit den funktionellen Gruppen auf der stationären Phase. Als Analyten finden anorganische und organische Substanzen mit ionischem Charakter Verwendung. Dieser Austauschprozess ist in Abbildung 2.3 auf der nächsten Seite gezeigt.

Man unterscheidet zwei verschiedene Methoden in der Ionenchromatographie. In der Kationenchromatographie wechselwirken die Analytkationen mit anionischen funktionellen Gruppen der stationären Phase. Diese können zum Beispiel Carboxylatgruppen sein. Die coulombsche Wechselwirkung steht in ständiger Konkurrenz mit dem Elution E der mobilen Phase. Besitzt das Analyt ion eine negative Ladung, so kommen positiv

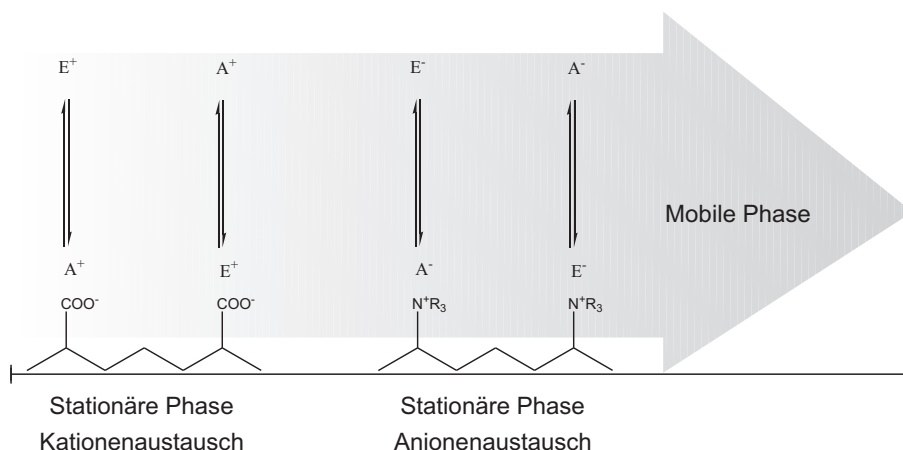


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Ionenaustauschprozesses in der Ionenchromatographie. Links: Kationenaustausch. Rechts: Anionenaustausch.

geladene Funktionen auf der Oberfläche des Trägermaterials zur Anwendung. Hierzu eignen sich quartäre Ammoniumgruppen als Reaktionspartner. Diesen Austauschprozess kann man folgendermaßen beschreiben:



Das Gleichgewicht lässt sich durch die thermodynamische Konstante K beschreiben, wobei allerdings die Beschreibung über die Aktivitäten der beteiligten Ionen korrekter ist. Man erhält für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{c_{\text{Harz-N}^+\text{R}_3\text{A}^-} \cdot c_{\text{E}^-}}{c_{\text{Harz-N}^+\text{R}_3\text{E}^-} \cdot c_{\text{A}^-}} = \frac{c_{\text{A}^-} \cdot c_{\text{E}^-} c_m}{c_{\text{E}^-} \cdot c_{\text{A}^-} c_m} \quad (2.16)$$

Liegen mehrere Analyten vor, sind diese in die einzelnen Komponenten trennbar, wenn sie sich in der Affinität zur stationären Phase hinreichend unterscheiden.

2.4.2 Ionenpaarchromatographie und Ionenausschlusschromatographie

In der **Ionenpaarchromatographie** (MPIC, engl. *ion interaction chromatography*) dienen Umkehrphasen aus der HPLC als stationäre Phasen [9]. Im Gegensatz zur IC wechselwirken hier nicht direkt die zu analysierenden Ionen mit der stationären Phase, sondern die im Eluent vorhandenen Tenside. Diese bilden mit ihrem hydrophilen Ende ein Ionenpaar. Der lipophile Teil dieser Tenside wechselwirkt mit der stationären Phase. Der polare Teil des Tensids dient formal als Ionenaustauscher. In Abbildung 2.4 auf der nächsten Seite ist dieser Zusammenhang schematisch dargestellt.

Die **Ionenausschlusschromatographie** (HPICE, engl. *ion exclusion chromatography*) beruht auf hochkapazitiven, sulfonierten Kationenaustauschern als stationäre Phase. Als mobile Phase findet eine wässrige Mineralsäurelösung Verwendung. Durch Ausbildung einer Hydrathülle der Funktionen des Kationenaustauschers, eine so genannte Donnan-Membran, sind die Funktionen nur für ungeladene, nicht dissoziierte Moleküle durchdringbar.

Die Methode wird zur Analyse mäßig starker Carbonsäuren angewandt, die in wässriger Form größtenteils undissoziiert vorliegen. Ionische Verbindungen vermögen die Donnan-Membran nicht zu durchdringen und eluieren zuerst, gefolgt von den Carbonsäuren mit abnehmender Säurestärke. Eine schematische Darstellung findet sich in Abbildung 2.5 auf der nächsten Seite.

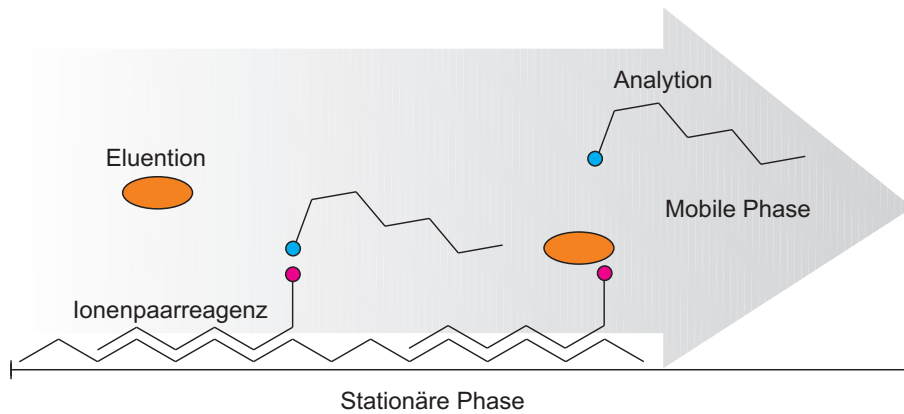


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des statischen Ionenaustauschmodells in der Ionenpaarchromatographie (MPIC). Das Trennprinzip gilt sowohl für Anionen als auch für Kationen.

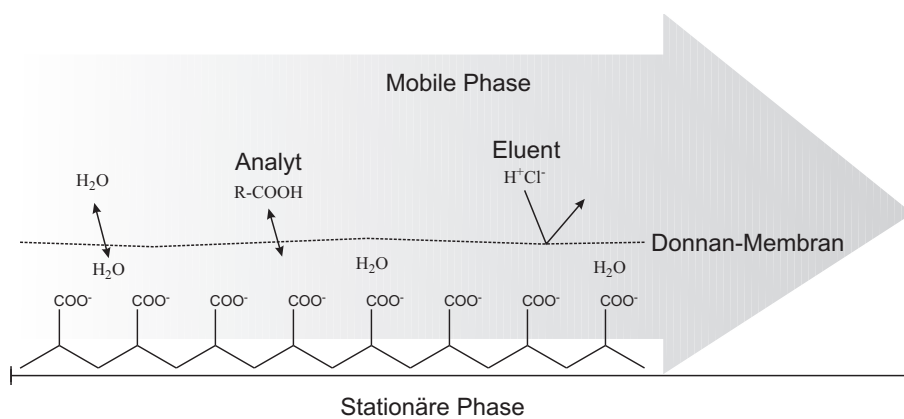
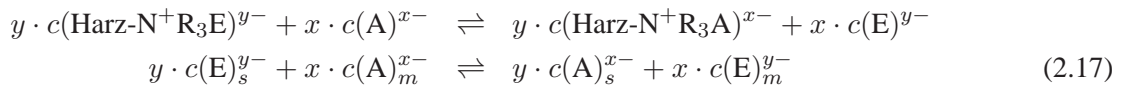


Abbildung 2.5: Der Donnan-Ausschluss als Trennprinzip in der Ionenausschlusschromatographie (HPICE).

2.4.3 Trennmechanismen

Vernachlässigt man sekundäre Wechselwirkungen des Analyten mit der stationären Phase, wie sie bei der Größenausschlusschromatographie vorkommen, so wird die Retention des Analyten nur durch deren Wechselwirkung mit den funktionellen Gruppen des Trägermaterials bestimmt. Die bei solchen Messungen erhaltenen Chromatogramme geben zwar Aufschluss über Retentionszeiten und Faktoren, liefern aber kaum Rückschlüsse auf den abgelaufenen physikalisch-chemischen Trennmechanismus. Um diesen Umstand näher zu beschreiben, nutzt man Retentionsmodelle. Trifft ein Retentionsmodell auf die makroskopisch erhaltenen Resultate zu, lassen sich mit deren Hilfe die chromatographischen Trennparameter optimieren[1].

Formuliert man Formel 2.1 auf Seite 6 allgemein für ein Analyt A^{x-} , welches in Konkurrenz mit einem Elution E^{y-} an der stationären Phase steht, kann das vorliegende Gleichgewicht folgendermaßen beschrieben werden:



Durch Umformen dieser Gleichung kann man den Selektivitätskoeffizient $K_{A,E}$ bestimmen, wobei hier wiederum die Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt werden:

$$K = \frac{c(\text{Harz-N}^+\text{R}_3\text{A}^-) \cdot c(\text{E}^-)}{c(\text{Harz-N}^+\text{R}_3\text{E}^-) \cdot c(\text{A}^-)} = \frac{c(\text{A}_s^-) \cdot c(\text{E}_m^-)}{c(\text{E}_s^-) \cdot c(\text{A}_m^-)} \quad (2.18)$$

Die Aktivitäten müssen bei Methoden der Ionenchromatographie nicht berücksichtigt werden, da hier stark verdünnte, wässrige Elektrolytlösungen zum Einsatz kommen. Damit kann die Aktivität einer Spezies gleich seiner Konzentration gesetzt werden.

Der Verteilungskoeffizient für einen Analyt A wird gemäß Formel 2.1 auf Seite 6 folgendermaßen berechnet:

$$D_A = \frac{c(A^{x-})_S}{c(A^{x-})_M} \quad (2.19)$$

Durch Einführung des Kapazitätsfaktors k_A , der Masse der stationären Phase m_s und des Volumens der mobilen Phase V_m ergibt sich die Gleichung zu:

$$\frac{c(A^{x-})_S}{c(A^{x-})_M} = k'_A \cdot \frac{m_S}{V_M} \quad (2.20)$$

Durch Einsetzen in die Formel 2.18 erhält man folgende Beziehung:

$$K_{A,E} = \frac{c(\text{A}^{x-})_S^y + c(\text{E}^{y-})_M^x}{c(\text{E}^{y-})_S^y + c(\text{A}^{x-})_M^x} \quad (2.21)$$

Da die Konzentration an Elutionen um Größenordnungen höher sind als die der Analytionen, kann man in guter Näherung annehmen, dass alle Funktionen des Trägermaterials mit Elutionen besetzt sind. Die nicht bestimmbare Konzentration von E^{y-} auf der stationären Phase kann durch einen leichter zugänglichen Parameter, der Austauschkapazität Q und Ladung des Eluantenions y ersetzt werden:

$$c(\text{E}^{y-})_S = \frac{Q}{y} \quad (2.22)$$

Damit geht die Formel 2.21 in folgende Form über:

$$K_{A,E} = \left(k'_A \cdot \frac{V_M}{m_S} \right)^y \cdot \left(\frac{Q}{y} \right)^x c(\text{E}^{y-})_M \quad (2.23)$$

Der Retentionsfaktor k'_A des Analytens A^{x-} ist aus den erhaltenen Chromatogrammen leicht bestimmbar. Durch Umformen der Formel 2.23 auf der vorherigen Seite erhält man schließlich:

$$k'_A = \frac{m_S}{V_M} \cdot (K_{A,E})^{\frac{1}{y}} \cdot \left(\frac{Q}{y}\right)^{\frac{x}{y}} \cdot c(E^{y-})_M^{-\frac{x}{y}} \quad (2.24)$$

Diese Gleichung ist von entscheidender Bedeutung in der Ionenchromatographie, da diese einen quantitativen Zusammenhang zwischen Retentionsfaktor k'_A und den experimentell bestimmbar Größen eines Chromatogramms, wie der Konzentration des Eluenten und der Austauschkapazität, herstellt. In der Praxis hat sich das Arbeiten mit der logarithmischen Form dieser Gleichung durchgesetzt:

$$\log k'_A = \underbrace{\frac{1}{y} \log K_{A,E}}_A + \underbrace{\frac{x}{y} \log \frac{Q}{y}}_B + \underbrace{\log \frac{m_S}{V_M}}_C - \underbrace{\frac{x}{y} \log c(E^{y-})_M}_D \quad (2.25)$$

Betrachtet man die Summanden der einzelnen Terme, so wirken sich diese folgendermaßen auf die Retention der Analytionen aus, entsprechend einer Erhöhung von k'_A :

- Term A: Große Gleichgewichtskonstanten $K_{A,E}$
- Term B: Höhere Kapazität Q
- Term C: Ein großes Verhältnis zwischen stationärer und mobiler Phase
- Term D: Kleine Eluentkonzentrationen

Daraus erhält man folgende Konsequenzen für die Ionenchromatographie:

- große Retentionsfaktoren erhält man durch größere Gleichgewichtskonstanten, höhere Austauschkapazitäten und größere Phasenvolumina
- mit höherer Eluentkonzentration sinken die Retentionszeiten
- multivalente Analytionen werden stärker retardiert als monovalente (Elektroselektivität)
- multivalente Eluenten haben eine höhere Elutionskraft als monovalente Eluenten
- die Elution multivalenter Analyten wird durch gesteigerte Konzentrationen monovalenter Elutionen stärker beeinflusst als die monovalenter Analyten

Durch alleinige Variation der Eluentkonzentration vereinfacht sich Formel 2.25 unter Zusammenfassung der restlichen Terme zu einer Konstanten C zu:

$$\underbrace{\log k'_A}_y = C_1 - \frac{x}{y} \underbrace{\log c(E^{y-})_M}_x \quad (2.26)$$

Die graphische Auftragung der Formel 2.26 ergibt eine Gerade mit der Steigung $m = -\frac{x}{y}$ und dem Achsenabschnitt C , der die restlichen Terme und somit die Größen der Austauschkapazität, die Gleichgewichtskonstante und das Phasenvolumenverhältnis enthält. Bei Verwendung von monoanionischen Eluenten wird m auch als effektive Ladung bezeichnet.

Das bisherige Retentionsmodell betrachtete nur einen Analyten, meist liegen jedoch mehrere gleichzeitig vor. Berücksichtigt man diesen Umstand für zwei Analytionen $c(A^{x-})$ und $c(B^{z-})$, so ergibt sich durch die Konkurrenz um die Austauscherplätze für den Selektivitätsfaktor $\alpha_{A,B}$ unter Verwendung von Formel 2.5 auf Seite 7:

$$\alpha_{A,B} = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{c(A^{x-})_S + c(B^{z-})_M}{c(A^{x-})_M + c(B^{z-})_S} \quad (2.27)$$

Durch weitere Umformungen und Substitutionen der Gleichung 2.27 auf der vorherigen Seite erhält man die logarithmierte Form der Formel für den Selektivitätsfaktor:

$$\log \alpha_{A,B} = \frac{1}{z} \cdot K_{A,B} + \frac{x-z}{z} \cdot \log \frac{k'_B \cdot V_M}{m_S} \quad (2.28)$$

Die Gleichung vereinfacht sich, wenn die Analytione die gleiche Ladung $x = z$ tragen, zu:

$$\log \alpha_{A,B} = \frac{1}{z} \cdot K_{A,B} \quad (2.29)$$

Daraus ergibt sich für zwei gleich geladene Analytione:

- α ist nur eine Funktion des Selektivitätskoeffizienten $K_{A,B}$ und der Ladung x bzw. z
- α hängt bei konstanten Selektivitätskoeffizienten weder von der Elutionskonzentration, noch von der chemischen Beschaffenheit des Eluent-Anions ab

Allerdings ist die Selektivität der Analytione nicht nur von der Ladung abhängig, da sie chemisch unterschiedliche Eigenschaften besitzen, die sich bei geänderter Eluentkonzentration auf die Polarisierbarkeit oder Hydratation auswirken.

Bei abweichenden Ladungen der Analytmoleküle hängt der Selektivitätsfaktor von einem Retentionsfaktor ab, wobei die einzelnen Selektivitätsfaktoren nicht unabhängig voneinander sind.

2.5 Thermodynamische Aspekte des Ionenaustauschprozesses

Ideale Signalsymmetrien sind in der Ionenaustauschchromatographie zwar erwünscht, aber bei bestimmten Ionenarten je nach eingesetzter stationärer Phase nicht zu beobachten. Diese werden durch nicht ionische Wechselwirkungen hervorgerufen, von denen die Adsorption die größte Bedeutung besitzt.

Finden organische Polymere mit aromatischen Grundgerüsten als stationäre Phase Verwendung als Ionenaustauscher, wird vor allem bei Ionen mit aromatischen oder olefinischem Kohlenstoffgerüst der Ionenaustausch durch weitere Effekte überlagert. Es kommt neben dem Ionenaustausch zu zusätzlichen Sorptionswechselwirkungen, die bislang auf π - π -Wechselwirkungen mit dem aromatischen Grundgerüst des Ionenaustauschers zurückgeführt werden. Allerdings beobachtet man diese Effekte nicht nur bei aromatischen oder olefinischen, sondern auch bei weiteren Analyten. So ist dieser Effekt besonders bei polarisierbaren Anionen wie Bromid und Nitrat beobachtbar. Diese zusätzlichen sorptiven Wechselwirkungen sind nicht ausschließlich für eine Verschlechterung der Trennung verantwortlich, in manchen Fällen kann dieser zusätzlich auftretende Trennmechanismus gezielt dazu eingesetzt werden, die beiden genannten Analyten auf einer stationären Phase zu trennen. Setzt man bei solchen Fällen dem Eluenten organische Zusätze zu, die gezielt Adsorptionsplätze auf der Oberfläche blockieren, so kann man eine Coelution der beiden vorher getrennten Analyten beobachten. Organische Zusätze, wie *p*-Cyanophenol, bewirken dies, ohne die Austauscherfunktionen zu beeinträchtigen.

Diese Art von Sorptionsphänomenen lässt sich thermodynamisch charakterisieren. Zu beachten ist, dass es sich hierbei nicht nur um eine Art von sekundärer Wechselwirkung handeln muss. So kann man die beobachteten zusätzlichen Wechselwirkungen auch durch geringe Zugaben von Perchlorat verringern. Eine weitere Möglichkeit ist eine Erhöhung der Säulentemperatur, wodurch sich der Einfluss der Kinetik der sekundären Wechselwirkungen reduziert. Die genannten Möglichkeiten sind aber nicht komplementär. Dies bedeutet, dass es sich nicht nur um eine Art sekundärer Wechselwirkungen handeln kann. Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt werden, dass sich die in der Literatur beschriebenen Wechselwirkungen und deren Begründungen widerlegen lassen.

2.5. THERMODYNAMISCHE ASPEKTE DES IONENAUSTAUSCHPROZESSES

Beschreibt man das Sorptionsphänomen[1], so muss man zwischen ionischen und nicht ionischen Wechselwirkungen differenzieren. Die folgende Gleichung bezieht sich hingegen nur auf den nicht ionischen Anteil. Sie beschreibt den Kapazitätsfaktor k einer Substanz i .

$$k_i = \frac{t_{m \rightarrow s}^i - t_m^i}{t_m^i} \quad (2.30)$$

Der Index $m \rightarrow s$ charakterisiert den Übergang von der mobilen in die stationäre Phase. Dabei steht der Kapazitätsfaktor in direktem Zusammenhang zwischen dem Verteilungskoeffizienten K und damit auch in direktem Zusammenhang mit den zu bestimmenden thermodynamischen Größen $\Delta H_{m \rightarrow s}$ und $\Delta S_{m \rightarrow s}$.

$$k_i = K_i \cdot \Phi = K_i \cdot \frac{v_{stat}}{v_{mob}} \quad (2.31)$$

Die Variable Φ beschreibt dabei das Phasenvolumenverhältnis, v_{stat} das Volumen der stationären und v_{mob} das Volumen der mobilen Phase. Thermodynamisch kann die Retention eines Analyten A als Funktion seiner freien Sorptionsenthalpie $\Delta G_{m \rightarrow s}$ beschrieben werden.

$$\ln k = -\frac{\Delta G_{m \rightarrow s}(A)}{RT} + \ln \Phi \quad (2.32)$$

Ist A ein Teil einer homologen Reihe, so gilt:

$$\Delta G_{m \rightarrow s} = \Delta G_{m \rightarrow s}^* + \Delta \Delta G_{m \rightarrow s} \cdot n \quad (2.33)$$

Dabei ist $\Delta \Delta G_{m \rightarrow s}$ die Änderung der freien Sorptionsenthalpie je Wachstumsschritt der Reihe. $\Delta G_{m \rightarrow s}^*$ berücksichtigt die Nichtlinearität von $\Delta G_{m \rightarrow s}$ mit n bei den kleinsten Anteilen der Reihe und den Beitrag der funktionellen Gruppe. Damit ergibt sich für $\ln k$:

$$\ln k = -\frac{\Delta G_{m \rightarrow s}}{RT} + \ln \Phi - \frac{\Delta \Delta G_{m \rightarrow s}}{RT} \cdot n \quad (2.34)$$

Wird $\ln k$ als Funktion von n aufgetragen, so ergibt sich für jede homologe Reihe eine lineare Abhängigkeit der allgemeinen Form.

$$\ln k = a + b \cdot n \quad (2.35)$$

Daraus resultieren unter Berücksichtigung der Gleichung 2.34 folgende Abhängigkeiten für den Achsenabschnitt a und die Steigung b :

$$a = -\frac{\Delta G_{m \rightarrow s}}{RT} + \ln \Phi \quad (2.36)$$

$$b = -\frac{\Delta \Delta G_{m \rightarrow s}}{RT} \quad (2.37)$$

Diese Gleichungen können in folgende Form überführt werden:

$$a = -\frac{\Delta H_{m \rightarrow s}^*}{RT} + \frac{\Delta S_{m \rightarrow s}^*}{R} + \ln \Phi \quad (2.38)$$

$$b = -\frac{\Delta \Delta H_{m \rightarrow s}^*}{RT} + \frac{\Delta \Delta S_{m \rightarrow s}^*}{R} \quad (2.39)$$

Somit ergibt sich zur Beschreibung des Retentionsverhaltens folgende Gleichung:

$$\ln k = -\frac{\Delta H_{m \rightarrow s}^*}{RT} + \frac{\Delta S_{m \rightarrow s}^*}{R} - \left(\frac{\Delta \Delta H_{m \rightarrow s}^*}{RT} - \frac{\Delta \Delta S_{m \rightarrow s}^*}{R} \right) \cdot n + \ln \Phi \quad (2.40)$$

Dabei sind $\ln k$ -Werte direkt aus den Messungen von Chromatogrammen zugänglich. Die experimentellen Daten der Sorptionsenthalpien $\Delta H_{m \rightarrow s}$ werden durch Messungen der Temperaturabhängigkeit der Retention

erhalten. Für die Berechnung der Sorptionsentropie muss das Phasenvolumen bekannt sein. Da aber die Kapazitätsfaktoren über den Verteilungskoeffizienten K direkt mit $\Delta G_{m \rightarrow s}$ korrelieren und die Sorption sowohl Verteilungs- als auch Adsorptionscharakter besitzt, können die thermodynamischen Größen nur als formale Größen betrachtet werden.

In der Literatur[10, 11] finden sich verschiedene Modelle zur Beschreibung von Adsorptionseffekten. Diese beziehen sich auf Gas-flüssig- und Flüssig-fest-Grenzflächen. Dieses Modell wurde von Möckel[12] für die Beschreibung der Retention an chemisch gebundenen Umkehrphasen in der HPLC modifiziert. Dieses Retentionsmodell kann jedoch nicht ohne Schwierigkeiten auf die Ionenchromatographie übertragen werden. Untersucht man die Abhängigkeit der Kapazitätsfaktoren verschiedener anorganischer Anionen von der Säulentemperatur T , so zeigen sich Übereinstimmungen mit der HPLC. Trägt man logarithmisch die gemessenen k -Werte als Funktion der reziproken Temperatur auf, so erhält man unterschiedliche Steigungen für die Analyten innerhalb gewisser Temperaturbereiche. Die oben schon erwähnten Analyten Bromid und Nitrat weisen dabei eine Steigung ungleich null auf, während die nicht polarisierbaren Anionen, wie Fluorid, Chlorid, Nitrit und Sulfat, die Steigung null besitzen.

Durch lineare Regression erhält man durch folgende Gleichung nach Umformen die Sorptionswärmen $\Delta H_{m \rightarrow s}$.

$$b = - \frac{\Delta H_{m \rightarrow s}}{R} \quad (2.41)$$

Die auf diese Weise ermittelten Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie der, die Möckel ermittelte. Dies gilt für verschiedene nicht ionische, aber auch für organische und anorganische Ionen. Die normalerweise aus dem Achsenabschnitt a aus Gleichung 2.38 auf der vorherigen Seite ermittelte Sorptionsentropie $\Delta S_{m \rightarrow s}$ kann nicht ermittelt werden. Dies ist durch das unbekannte Phasenvolumenverhältnis begründet. Untersuchungen von Möckel konnten zeigen, dass Letzteres in der Umkehrphasenchromatographie näherungsweise bestimmt werden kann. Dazu werden die Kapazitätsfaktoren einzelner Glieder einer homologen Reihe bei zwei verschiedenen Eluentenzusammensetzungen bestimmt und gegen n aufgetragen. Da für Analyten K gleich eins die freie Sorptionsenthalpie $\Delta G_{m \rightarrow s}$ null wird, kann die Abhängigkeit des Phasenvolumenverhältnisses folgendermaßen beschrieben werden:

$$\ln k \approx \ln \Phi \quad (2.42)$$

Dies ergibt sich dann aus den Schnittpunkten der beiden Geraden. In der Ionenchromatographie müssen dagegen erst noch geeignete Systeme gefunden werden, um die Berechnungen des Phasenvolumenverhältnisses in analoger Weise durchzuführen.

Es gilt für die Ionenchromatographie, dass für die Analyten Fluorid, Chlorid, Nitrit, Hydrogenphosphat und Sulfat keine Abhängigkeit zwischen $\ln k$ und der reziproken Temperatur besteht. So ist die Sorptionsenthalpie $\Delta H_{m \rightarrow s}$ für diese Ionen sehr klein oder null. Die Änderung der freien molaren Sorptionsenthalpie $\Delta G_{m \rightarrow s}$ beruht daher ausschließlich auf einem Entropiezuwachs. Dies ist unter anderem abhängig von der Änderung der Mischungsentropie, des Ordnungszustandes des Wassers und der Konfigurationsentropie der Matrixbeiträge.

2.6 Retentionsmodelle in der Anionenchromatographie

Um ein Retentionsmodell in der Anionenchromatographie hinreichend zu beschreiben, ist es notwendig, sekundäre Wechselwirkungen auszuschließen. So werden Adsorption der Ionen an der stationären Phase und Größenausschluss vernachlässigt. Die Retention eines Analyten wird somit einzig durch dessen Affinität zu den Anionenaustauscherfunktionen der stationären Phase bestimmt. Das durch die Messung einer stationären Phase erhaltene Chromatogramm in der Anionenchromatographie liefert zunächst bestimmte Grundgrößen wie Retentionszeit und Retentionsfaktor. Allerdings erhält man keine primären Aussagen über die zu Grunde liegenden Prozesse auf molekularer Ebene. Mit Hilfe eines Retentionsmodells ist es aber möglich, die makroskopischen

Prozesse auf die molekulare Ebene rückzubeziehen und demnach auch Voraussagen über das Retentionsverhalten verschiedener Analyten bei unterschiedlichen chromatographischen Bedingungen zu treffen. Erhält man eine gute Übereinstimmung der getroffenen Aussage mit den Beobachtungen makroskopischer Größen, so ist das resultierende Modell geeignet zur Beschreibung der vorliegenden Prozesse. Dadurch ist es möglich, stationäre Phasen für bestimmte chromatographische Bedingungen, zum Beispiel für eine Applikation, zu optimieren[13].

Die folgenden Betrachtungen beziehen sich ausschließlich auf die Anionenchromatographie, da im Rahmen dieser Arbeit Anionenaustauscher untersucht worden sind. Die nachfolgend beschriebenen Modelle können aber ebenfalls auf die Kationenchromatographie übertragen werden, da die molekularen Prozesse identisch sind. Zu bedenken ist dabei aber, dass zur Trennung von Übergangsmetall-Kationen nicht nur Kationenaustausch als primäre Wechselwirkung zu betrachten ist, sondern auch Komplexbildungskonstanten. Diese sind nicht zu vernachlässigen und müssen in das vorhandene Modell eingebracht werden. Komplexbildungskonstanten werden hier nicht weiter diskutiert, da sie in der Anionenchromatographie keine Bedeutung besitzen.

2.6.1 Retentionsmodell für monovalente Eluenten

Der einfachste Ansatz eines Retentionsmodells ist die Voraussetzung der Elektroneutralität. Dabei findet eine gleichionische Verdrängung statt. Es konkurriert hierbei ein einziges Analytanion A^{x-} mit einem Elution E^{y-} um eine zum Anionenaustausch befähigte funktionelle Gruppe einer stationären Phase[14, 15]. Bedingung ist dabei, dass die Konzentration des Eluentanions E^{y-} zeitlich konstant ist. Übertragen auf die makroskopische Ebene ist dies gleichbedeutend mit einer isokratischen Trennung.

Die Austauscherplätze der stationären Phase mit der Kapazität Q sind dabei zu Beginn des chromatographischen Prozesses mit Eluentanionen E^{y-} vollständig belegt. Bei Aufgabe eines Analytanions A^{x-} kommt es zwischen mobiler (Index S) und stationärer Phase (Index M) zur Einstellung eines dynamischen Gleichgewichtes:



Über die thermodynamische Gleichgewichtskonstante lässt sich dieses Gleichgewicht beschreiben. Zur genaueren Beschreibung des vorliegenden Gleichgewichtes berücksichtigt man, dass die Affinität der beteiligten Ionen durch die Aktivität bestimmt wird. Man erhält so für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante:

$$K_{A,E} = \frac{c(A_S^{x-})^y \cdot c(E_M^{y-})^x}{c(A_M^{x-})^y \cdot c(E_S^{y-})^x} \cdot \frac{\gamma_{A_S^{x-}}^y \cdot \gamma_{E_M^{y-}}^x}{\gamma_{A_M^{x-}}^y \cdot \gamma_{E_S^{y-}}^x} \quad (2.44)$$

Aus den in Kapitel 2.5 auf Seite 17 erwähnten Gründen können die Aktivitäten der beteiligten Anionen in stationärer und mobiler Phase vernachlässigt und gleich eins gesetzt werden [16]. Durch Einführung der bekannten Größen des Verteilungskoeffizienten D_A und des Retentionsfaktors k'_A zur Beschreibung des Analytanions,

$$D_A = \frac{c(A)_S}{c(A)_M} \quad \text{mit} \quad k'_A = D_A \cdot \frac{V_S}{V_M} \quad (2.45)$$

und unter Berücksichtigung der Vereinfachung der Aktivitäten ergibt sich folgende Gleichung:

$$K_{A,E} = \left(k'_A \cdot \frac{V_M}{V_S} \right)^y \cdot \left(\frac{c(E_M^{y-})}{c(E_S^{y-})} \right)^x \quad (2.46)$$

Die Konzentration der Eluentanionen ist dabei üblicherweise um Dekaden größer als die der Analytione A^{x-} , sodass man annehmen kann, dass die Austauscherfunktionen vollständig mit den Eluentanionen E^{y-} besetzt sind. Die nicht bestimmbar Konzentration der Eluentanionen E^{y-} an den funktionellen Gruppen des Anionenaustauschers lässt sich dabei näherungsweise durch zugängliche Parameter bestimmen. Dazu bestimmt man die Anionenaustauschkapazität Q und die Ladung des Eluentanions y .

$$c(E_S^{y-}) = \frac{Q}{y} \quad (2.47)$$

Dadurch lässt sich Gleichung 2.46 auf der vorherigen Seite folgendermaßen umformen:

$$K_{A,E} = \left(k'_A \cdot \frac{V_M}{V_S} \right)^y \cdot \left(\frac{Q}{y} \right)^x \cdot c(E_M^{y-})^x \quad (2.48)$$

Der Retentionsfaktor k'_A des Analytanion A^{x-} ist aus Chromatogrammen leicht ersichtlich. Daher erfolgt eine Umformung nach dieser Größe:

$$k'_A = \frac{V_S}{V_M} (K_{A,E})^{\frac{1}{y}} \cdot \left(\frac{Q}{y} \right)^{\frac{x}{y}} \cdot c(E_M^{y-})^{\frac{x}{y}} \quad (2.49)$$

Dies ist eine bedeutende Gleichung der Anionenchromatographie, da hiermit der quantitative Zusammenhang zwischen dem Retentionsfaktor k'_A und einigen experimentell zugänglichen Größen, wie der Konzentration des Eluenten und der Anionenaustauschkapazität, hergestellt werden kann. In der Praxis hat sich die logarithmierte Form dieser Gleichung der Übersichtlichkeit wegen durchgesetzt:

$$\log k'_A = \frac{1}{y} \log K_{A,E} + \frac{x}{y} \log \frac{Q}{y} + \log \Phi - \frac{x}{y} \log c(E_M^{y-}) \quad \text{mit} \quad \Phi = \frac{V_S}{V_M} \quad (2.50)$$

Aus dieser Gleichung ergeben sich direkt folgende Konsequenzen:

- aus größerem Phasenvolumenverhältnis Φ , sowie höherer Austauschkapazität Q und einer größeren Gleichgewichtskonstanten $K_{A,E}$ ergeben sich größere Retentionsfaktoren
- eine Erhöhung der Eluentkonzentration $c(E^{y-})$ führt zu einer beschleunigten Elution
- es besteht Elektroselektivität, da multivalente Anionen A^{nx-} stärker als monovalente Anionen A^{x-} retardiert werden
- multivalente Anionen des Eluenten E^{ny-} haben eine höhere Elutionskraft als monovalente E^{y-}
- die Elution multivalenter Analytanionen A^{nx-} wird durch gesteigerte Konzentrationen monovalenter Elutionen $c(E^{y-})$ stärker beeinflusst als die monovalenter Analyten A^{x-}

In erster Näherung kann angenommen werden, dass die Selektivitätskoeffizienten bei konstanten Φ unabhängig von der Kapazität Q sind[17], wodurch sich folgende Proportionalität ergibt:

$$k'_A \propto \frac{Q}{c(E_M^{y-})} \quad (2.51)$$

Aus Gleichung 2.51 ist ersichtlich, dass zur Konstanthaltung des Retentionsfaktors k'_A bei einer gesteigerten Austauschkapazität Q die Konzentration des Eluenten $c(E_M^{y-})$ proportional erhöht werden muss. Da man beim Einsatz von Leitfähigkeitsdetektion in Verbindung mit Eluentensuppression limitiert ist auf geringe Elektrolytkonzentrationen des Eluenten in der Anionenchromatographie, führt dies dazu, dass man gezwungen ist, stationäre Phasen mit geringer Austauscherdichte, so genannte niederkapazitative Phasen, zu verwenden.

Eine Möglichkeit, ein Elutionssystem zu optimieren, um ein bestimmtes Trennproblem überhaupt erst durchführen zu können, ist die Variation der Eluentkonzentration. Werden alle anderen Parameter der Gleichung 2.50 konstant gehalten, so vereinfacht sich diese zu:

$$\log k'_A = C - \frac{x}{y} \log c(E_M^{y-}) \quad (2.52)$$

Durch graphische Auftragung der Gleichung 2.52 erhält man Geraden mit der Steigung $m = -x/y$ und dem zugehörigen Achsenabschnitt C . Dieser beinhaltet die Größen Q , Φ und $K_{A,E}$. Bei Verwendung monoanionischer Eluenten wird m auch als effektive Ladung eines Analyten bezeichnet.

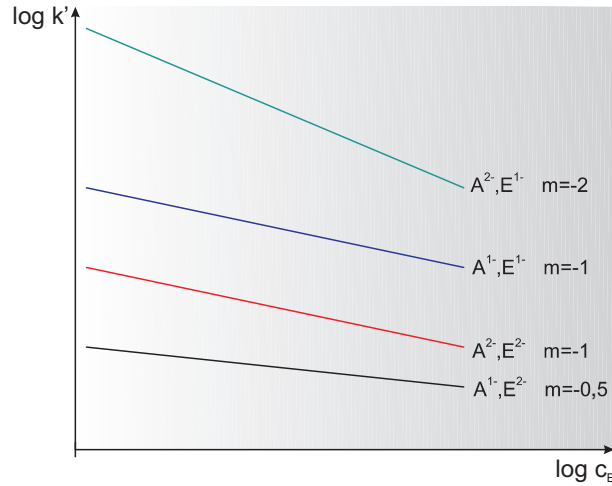


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Auftragung der Gleichung 2.52 auf der vorherigen Seite für vier verschiedene Kombinationen unterschiedlich geladener Analyt- und Eluentzusammensetzungen.

In Abbildung 2.6.1 wird schematisch die Gleichung 2.52 auf der vorherigen Seite dargestellt, in der man unterschiedliche Geradensteigungen für die dargestellten Eluent- und Analytionen erkennt. Für die Gleichung 2.52 gilt die Einschränkung niederkapazitiver stationärer Phasen und geringer Eluentkonzentrationen. Dies wurde in einer Vielzahl von Publikationen bestätigt. Für eine Anwendung auf hochkapitative Phasen sowie Eluenten mit hoher Konzentration eignet sich diese Gleichung nur bedingt.

Ein zweiter Weg zur Optimierung eines Trennproblems stellt die Variation der Austauschkapazität Q dar. Dadurch vereinfacht sich Gleichung 2.50 auf der vorherigen Seite zu:

$$\log k'_A = C + \frac{x}{y} \log \frac{Q}{y} \quad (2.53)$$

Man erkennt die Ähnlichkeit mit Abbildung 2.6.1, nur mit inversem Vorzeichen der Geradensteigung. In der Literatur sind chromatographische Untersuchungen durch Variation von Q unüblich[18] und wurden wegen ihres hohen experimentellen Aufwands nicht weiter verfolgt. Im Rahmen dieser Arbeit soll diese Abhängigkeit weiter betrachtet werden. In den Untersuchungen von *Seubert* zeigte sich im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen[17], dass der Retentionsfaktor und auch die Selektivitätskoeffizienten nicht unabhängig von der Anionenaustauschkapazität Q betrachtet werden können. So wird deutlich, dass zur Optimierung eines Trennproblems nicht nur die Eluentkonzentration $c(E_M^{y-})$, sondern auch die Austauschkapazität beachtet werden müssen.

Bei den theoretischen Betrachtungen des Retentionsmodells für monovalente Annahmen wurde vernachlässigt, dass neben dem betrachteten Analytanion weitere konkurrierende Anionen vorliegen. Um die Konkurrenzreaktion zwischen Anion A^{x-} und B^{z-} zu berücksichtigen, ergibt sich folgende Gleichung:

$$K_{A,B} = \frac{c(A_S^{x-})^y \cdot c(E_M^{y-})^x}{c(A_M^{x-})^y \cdot c(E_S^{y-})^x} \quad (2.54)$$

Daraus ergibt sich für die Selektivität α :

$$\alpha_{A,B} = \frac{k'_A}{k'_B} = \frac{c(A_S^{x-}) \cdot c(E_M^{y-})}{c(A_M^{x-}) \cdot c(E_S^{y-})} \quad (2.55)$$

Diese Gleichung ist gleichbedeutend mit folgender Schreibweise:

$$\log \alpha_{A,B} = \frac{1}{z} \cdot \log K_{A,B} + \frac{x-z}{z} \cdot \log \left(\frac{k'_B V_M}{V_S} \right) \quad (2.56)$$

$$\log \alpha_{A,B} = \frac{1}{x} \cdot \log K_{A,B} + \frac{x-z}{z} \cdot \log \left(\frac{k'_A V_M}{V_S} \right) \quad (2.57)$$

Für gleich geladene Analyten vereinfachen sich die beiden Gleichungen zu:

$$\log \alpha_{A,B} = \frac{1}{z} \cdot \log K_{A,B} \quad (2.58)$$

$$\log \alpha_{A,B} = \frac{1}{x} \cdot \log K_{A,B} \quad (2.59)$$

Dies hat zur Folge, dass die Selektivität zwischen zwei gleich geladenen Analytanionen nur eine Funktion des Selektivitätskoeffizienten $K_{A,B}$ und der Ladung x bzw. y ist. Zudem hängt bei konstantem $K_{A,B}$ die Selektivität weder von der Konzentration $c(E^{y-})$ noch von der chemischen Beschaffenheit des Eluentanions ab. Bei unterschiedlichen Ladungen von A und B hängt der Selektivitätskoeffizient hingegen vom Retentionsfaktor eines der beiden Analyten ab. Somit ergibt sich, dass die beiden Retentionsfaktoren k'_A und k'_B nicht unabhängig voneinander sind.

Bemerkenswert an den Gleichungen 2.56 auf der vorherigen Seite, 2.57, 2.58 und 2.59 ist, dass die Selektivität zweier Anionen zunächst weder von der chemischen Beschaffenheit noch von der Ladung des Eluentanions abhängt. Dies gilt nur unter der Annahme, dass das Phasenvolumen und der Selektivitätskoeffizient konstant sind. Wie im Kapitel 2.5 auf Seite 17 schon erwähnt, lässt sich in der Praxis aber dennoch eine Veränderung von α durch die Variation von $c(E^{y-})$ erreichen. Dies ist wiederum darin begründet, dass in dieser Ableitung nur ionische Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Da Analyten aber über eine unterschiedliche Polarisierbarkeit und Hydratation verfügen, ist die Affinität zur stationären Phase von diesen auch beeinflusst.

2.6.2 Retentionsmodell für polyvalente Eluenten

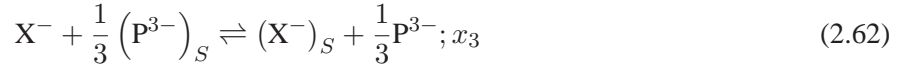
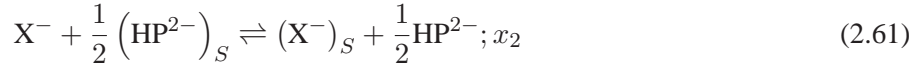
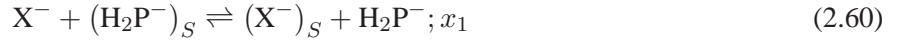
Die bisherige Betrachtungsweise bezog sich nur auf Elutionssysteme mit lediglich einer Spezies von Eluentanion. In der Praxis kommen aber meist Mischeluenten zum Einsatz. Sie bestehen beispielsweise aus Carbonat/Hydrogencarbonat-Puffern oder aber auch aus mehrprotonigen Säuren wie Phosphorsäure. Bei diesen Systemen ist zu beachten, dass die Speziesverteilung und Dissoziation dieser Eluenten stark vom pH-Wert abhängt. Auch Eluentzusätze können ähnliche Effekte hervorrufen, selbst wenn diese dem Eluenten für andere Zwecke zugesetzt werden.

Selbst einfache Fälle sind nicht mit dem Retentionsmodell für monovalente Eluentanionen zu beschreiben. Selbst wenn keines der beteiligten Eluentanionen an Säure-Base-Gleichgewichten beteiligt ist, kann der Zusammenhang zwischen dem Retentionsfaktor k' und der Eluentkonzentration $c(E^{y-})$ nicht in der einfachen doppelt logarithmischen Beziehung nach Gleichung 2.52 auf Seite 21 beschrieben werden[19].

Eluentanionen sind meist einer Dissoziation oder Protonierung unterzogen. Da diese vom pH-Wert abhängig sind, können Anionen in der mobilen Phase in verschiedensten Formen coexistieren. Ein typisches Beispiel hierfür ist wässrige Phthalsäure als Eluent zum Einsatz in der Einsäulentechnik, das heißt ohne den Einsatz eines Suppressors. Der Standardeluent, der in der suppressierten Ionenchromatographie Verwendung findet, basiert auf einem Carbonat/Hydrogencarbonat-Puffer. In diesem befinden sich neben den beiden schon erwähnten Anionen auch noch Hydroxidationen. *Haladna*[20] untersuchte die Konzentration der oben genannten Anionen, absorbiert auf einem Anionenaustauscher.

In der Literatur finden sich verschiedene Ansätze einer theoretischen Beschreibung polyanionischer Eluentensysteme. Der Ansatz von *Mongay*[21] ist dabei der, um die verschiedenen Modelle zu erläutern. Der Ansatz geht von mobilen Phasen mit verschiedensten ionischen Spezies gleichen chemischen Verhaltens aus. Dabei sind die verschiedenen ionischen Spezies die unterschiedlich dissoziierten Formen des Eluentanions. Beispielhaft soll hier die Wechselwirkung eines einfach geladenen Anion X^- mit einem phosphatpufferhaltigem Eluenten beschrieben werden. Der phosphatpufferhaltige Eluent enthält dabei folgende Anionen: PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} und

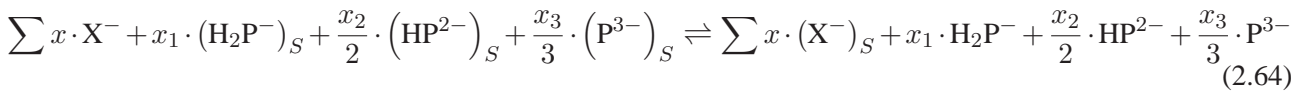
H_2PO_4^- . Im weiteren Verlauf werden diese mit P^{3-} , HP^{2-} und H_2P^- beschrieben. Die dynamischen Ionenaustauschgleichgewichte zwischen Eluenten und Analyten können wie folgendermaßen beschrieben werden:



Die Größen $x_{1..3}$ entsprechen dabei den Anteilen der jeweiligen Reaktionen an der Retention. Daher gilt:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (2.63)$$

So kann das Gesamtgleichgewicht des Analyten und Eluenten mit einer stationären Phase wie folgt beschrieben werden.



Berücksichtigt man die Annahme in Gleichung 2.63, so kann man für den Selektivitätskoeffizienten, der definiert ist als Gleichgewichtskonstante der Gesamtreaktion, folgende Gleichung angeben:

$$K_P^x = \frac{c(\text{X}^-)_S c(\text{H}_2\text{P}^-)^{x_1} c(\text{HP}^{2-})^{\frac{x_2}{2}} c(\text{P}^{3-})^{\frac{x_3}{3}}}{c(\text{X}^-) c(\text{H}_2\text{P}^-)^{x_1} c(\text{HP}^{2-})^{\frac{x_2}{2}} c(\text{P}^{3-})^{\frac{x_3}{3}}} \quad (2.65)$$

Die Protonierung des Eluentanions kann dabei in ähnlicher Weise beschrieben werden. Generell gilt, dass die Protonierung des Analytanionen auch beachtet werden muss. Der Kapazitätsfaktor wird durch das Verhältnis der Konzentration des Analyten auf der stationären zur mobilen Phase beschrieben:

$$k = \frac{w}{V_m} \cdot \frac{c(\text{X}^-)_S}{c_X} \quad (2.66)$$

Daraus ergibt sich für die Gesamtkonzentration aller Analyten c_X in der mobilen Phase:

$$c_X = c(\text{X}^-) + c(\text{HX}) = c(\text{X}^-) \cdot (1 + K'_{H1} c(\text{H}^+)) \quad (2.67)$$

wobei die Gesamtkonzentration an Phosphat c_P gegeben ist durch:

$$c_P = c(\text{H}_3\text{P}) + c(\text{H}_2\text{P}^-) + c(\text{HP}^{2-}) + c(\text{P}^{3-}) \quad (2.68)$$

Dabei wird die Austauschkapazität der Säule mit

$$Q = \sum_{i=1}^3 i \cdot c(\text{H}_{3-i}\text{P}^{i-}) + c(\text{X}^-)_S \quad (2.69)$$

berücksichtigt. Der letzte Term der Gleichung 2.69 kann gegebenenfalls unter chromatographischen Bedingungen vernachlässigt werden. Um diese Gleichungen zu lösen, sind zwei weitere notwendig. Analog zum theoretischen Ansatz von *Mongay* ergibt sich unter der Annahme, dass die Bindungsstärke zwischen dem eluierten Phosphat und der stationären Phase proportional zu der Ladung des Analytanions ist, folgende Gleichung:

$$\frac{c(\text{HP}^{2-})_S}{c(\text{H}_2\text{P}^-)_S} = \frac{2c(\text{H}_2\text{P}^-)_S}{c(\text{H}_2\text{P}^-)} \quad (2.70)$$

$$\frac{c(\text{P}^{3-})_S}{c(\text{H}_2\text{P}^-)_S} = \frac{3c(\text{P}^{3-})_S}{c(\text{H}_2\text{P}^-)} \quad (2.71)$$

Durch Kombination von Gleichung 2.66, 2.67, 2.68, 2.69, 2.70 und 2.71 mit 2.65 und dem Ausdruck $H_{3-i}P^{i-}$ erhält man den Kapazitätsfaktor. Unter der Annahme eines konstanten pH-Wertes bei unterschiedlichen Phosphatkonzentrationen kann eine einfachere logarithmierte Form erhalten werden:

$$\log k = C_3 - \left(x_1 + \frac{x_2}{2} + \frac{x_3}{3} \right) \log c_P \quad (2.72)$$

Hierbei ist c_P eine Konstante. Die Konstante beinhaltet Größen wie das Phasenvolumenverhältnis, die Gleichgewichtskonstante und die Kapazität. Damit ist c_P die Summe der Eluentenspezies. Aus Gleichung 2.72 lässt sich folgern, dass die Geradensteigung bei einer doppeltlogarithmischen Auftragung immer kleiner sein muss als nach dem einfachen Retentionsmodell für monoanionische Eluenten. Dies ist darin begründet, dass die Summe innerhalb der Klammer immer kleiner eins sein muss. Zusätzlich ist erkennbar, dass der pH-Wert einen entscheidenden Einfluss auf die doppeltlogarithmische Beziehung hat.

Die oben erwähnten verschiedenen Ansätze zur theoretischen Beschreibung polyanionischer Modelle lassen sich hier weiter spezifizieren. Sowohl das Modell des dominanten Gleichgewichtes als auch das der effektiven Ladung postulieren eine bestimmte Ladung für das Eluentanion. Daher kann, obwohl mehrere Spezies vorhanden sind, in diesen Fällen ein aus dem Modell für monoanionische Eluenten abgeleitetes Retentionsmodell verwendet werden.

Das Modell des dominanten Gleichgewichtes setzt dabei voraus, dass in Gleichung 2.62 auf der vorherigen Seite das Gleichgewicht ganz auf der rechten Seite liegt[22]. Dies ist darin begründet, dass P^{3-} auf Grund der höheren Ladung wesentlich stärker als HP^{2-} und H_2P^- an der stationären Phase gebunden ist. Dadurch ist P^{3-} für die Elution verantwortlich. Daraus folgt, dass die Ladung des Eluentanions -3 beträgt. Dieses Modell erzielt allerdings nur bei multivalenten Analysen eine gute Übereinstimmung mit der Praxis.

Im Modell der effektiven Ladung wird unter Berücksichtigung des pH-Wertes aus den Molenbrüchen der möglichen Spezies H_2P^- , HP^{2-} und P^{3-} eine effektive Ladung berechnet[23, 24, 25]. Zusammen mit den vorliegenden Konzentrationen der Eluentenspezies lässt sich die Beziehung analog der Gleichung 2.52 auf Seite 21 aufstellen. Voraussetzung für derartige Berechnungen ist aber, dass sich die Selektivität der Eluentenspezies bezüglich des Analytanions A^- nicht unterscheidet. Dieses Modell lässt sich vor allem bei monovalenten Analyten anwenden.

Das Modell der vielfachen Eluentenspezies zur Beschreibung polyvalenter Eluenten ist in der Praxis daher am besten anwendbar[26, 27]. Darin lassen sich alle Komponenten voneinander ableiten. Aus den Gleichungen 2.60, 2.61 und 2.62 lässt sich ein globales Gleichgewicht aller Spezies auf der Trennsäule ableiten. Unter Berücksichtigung von Gleichung 2.63 lässt sich die Gleichgewichtskonstante 2.65 für den Austauschprozess definieren. Dabei werden nur die Aktivitäten vernachlässigt.

Für Eluentenspezies, die sich chemisch nicht voneinander ableiten lassen, existiert ein Modell von Janoš[28]. Dieses Modell wurde gezielt zur Beschreibung von Eluenten entwickelt, die einen Phosphatpuffer und zusätzlich Perchlorat enthalten. Die Ableitung erfolgt analog zu den erwähnten Modellen. Zusätzlich wird ein weiteres Austauschgleichgewicht für ein weiteres, monovalentes Eluentanion berücksichtigt. Die Berechnungen liefern sehr komplizierte Ausdrücke für den Retentionsfaktor. Allerdings lassen sich diese Ausdrücke unter der Annahme von neutralen oder sauren pH-Werten drastisch vereinfachen. Für den Fall, dass neben Perchlorat nur eine weitere monovalente Eluentenspezies vorliegt, wird folgende Gleichung erhalten.

$$\log k'_A = C_1 - \left(y + \sum \frac{x_i}{i} \right) \cdot \log a - \left(y + \sum \frac{x_i}{i} \right) \cdot c(E^-) \quad (2.73)$$

In dieser Gleichung stehen x und y für die Beiträge der am Gleichgewicht beteiligten Spezies. Diese beeinflussen alleinig die Retention. C ist, wie bei den übrigen Modellen, eine Konstante, während der nicht näher bestimmte Faktor a berücksichtigen soll, um wie viel stärker das Perchloratanion an der stationären Phase gebunden wird als die beteiligte Phosphatspezies. Da die Terme innerhalb der Klammern immer kleiner eins sind, ist die Steigung der doppeltlogarithmischen Auftragung immer geringer als nach dem einfachen Retentionsmodell. Dieses Modell liefert gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten. Die Einschränkung dieses Modells ist aber die schlechte Anwendbarkeit auf alkalische Elutionssysteme.

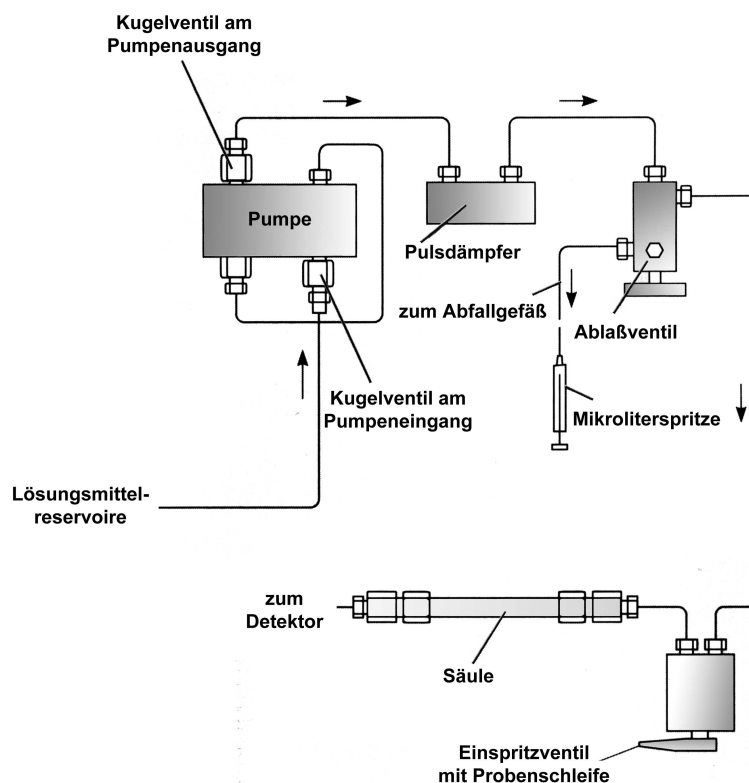


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau einer *High Performance Liquid Chromatography*-Anlage, nach[29]. Bestandteile sind: Hochdruckfähiges Eluentfördersystem, Pulsdämpfer, Injektionssystem zur totvolumenfreien Injektion mit Probenschleife und chromatographischer Trennsäule. Nicht gezeigt ist die nachgeschaltete Detektion, im Falle der Anionenchromatographie durch Zwei-Säulentechnik wird zusätzlich ein Suppressor benötigt.

2.7 Apparativer Aufbau der Ionenchromatographie

2.7.1 Komponenten

Die einzelnen Bestandteile einer *High Performance Liquid Chromatography*-Anlage wurden schon in Kapitel 2.3 auf Seite 11 beschrieben. Abbildung 2.7 zeigt diese noch einmal schematisch. Die *Ionenchromatographie* ähnelt prinzipiell diesem Aufbau. Für spezielle Fragestellungen in diesem Bereich kommt zusätzlich die Suppressortechnik zum Einsatz.

2.7.2 Suppressortechnik

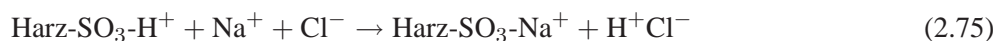
Die Verwendung der **Suppressortechnik** ist typisch für den Einsatz in der Ionenchromatographie. Diese wird nur in Verbindung mit der Leitfähigkeitsdetektion verwendet. Durch den Einsatz dieser Technik wird die Nachweisgrenze abgesenkt.

Das Prinzip der Suppressortechnik besteht in Folgendem: Die in der Ionenchromatographie Verwendung findenden Eluenten bestehen aus Elektrolytlösungen, deren Eigenleitfähigkeit hoch ist. Diese Eigenleitfähigkeit überlagert die Leitfähigkeit des Analyten und bedingt eine geringe Detektionsempfindlichkeit.

Durch den Einsatz der Suppressortechnik wird die Eigenleitfähigkeit des Eluenten unterdrückt. Dies erfolgt chemisch und ist nur beim Einsatz von bestimmten Eluentensystemen möglich. Das Eluentensystem wird so im Suppressor modifiziert, dass dieses weniger Eigenleitfähigkeit besitzt. Im Falle von wässriger Carbonatlösung soll dies im Folgenden erläutert werden:



Gleichzeitig werden die Analyt-Anionen in ihre korrespondierende, gut leitende Säure überführt:



Durch den Austausch wird im Leitfähigkeitsdetektor neben gut leitender Mineralsäure schwach leitende Kohlensäure der Eluent-Anionen detektiert.

Die geschilderte Methode wird in der Praxis technisch auf verschiedene Weisen realisiert:

- Säulensuppressorsysteme
- Hohlfasermembransuppressoren
- Mikromembransuppressoren
- Elektrochemische Suppressoren

Säulensuppressorsysteme

Die **Säulensuppressorsysteme** bestehen aus gepackten Kationenaustauschersäulen. Deren Austauscherfunktionen sind mit H^+ beladen und reagieren mit den Eluent- und Analytionen nach den Gleichungen 2.74 und Gleichung 2.75. Nachdem die Kapazität der Kationenaustauschersäule erschöpft ist, muss diese regeneriert werden. Dies erfolgt durch Spülen mit verdünnter Säure und anschließendem Waschvorgang mit Reinstwasser. Eine technisch elegante Lösung, um einen kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten, ist die Anordnung dreier identischer Säulen in einem Revolversystem. Hierbei wird in einem revolverartigen System gleichzeitig eine Kartusche regeneriert, eine gespült und eine zur Suppression eingesetzt. Nach erfolgter Messung dreht sich der Revolver eine Position weiter und die Suppression erfolgt mit einer neuen Kartusche, während die beiden anderen regeneriert und gespült werden.

Membransuppressoren

Hohlfasermembran- und **Mikromembransuppressoren** besitzen eine andere, kontinuierliche Arbeitsweise. Auch hier wird durch Ionenaustausch bei gleichzeitiger Erhöhung der Leitfähigkeit des Analyten, die Leitfähigkeit des Eluenten verringert. Der Eluentenstrom umfließt hierbei eine für Kationen durchlässige Membran. Auf der anderen Seite der Membran fließt die Regenerationslösung, meist verdünnte Säure, in Gegenrichtung. Da die Membran für Kationen durchlässig ist, werden die Analytionen im Eluentenstrom gegen H^+ -Ionen ausgetauscht.

Die beiden genannten Systeme unterscheiden sich nur in der Ausführung der Membran. Die Membran eines Mikromembransuppressors besteht aus einer dünnen Folie, die sich zwischen zwei gitterförmigen Kanalsystemen befindet. Das System ist idealerweise schichtartig angeordnet. Bei den Hohlfasermembransuppressoren handelt es sich um eine vom Eluentenstrom durchflossene Kapillare, die permeabel für Kationen ist. Axial darum befindet sich eine weitere Kapillare, die den Regeneratenstrom enthält.

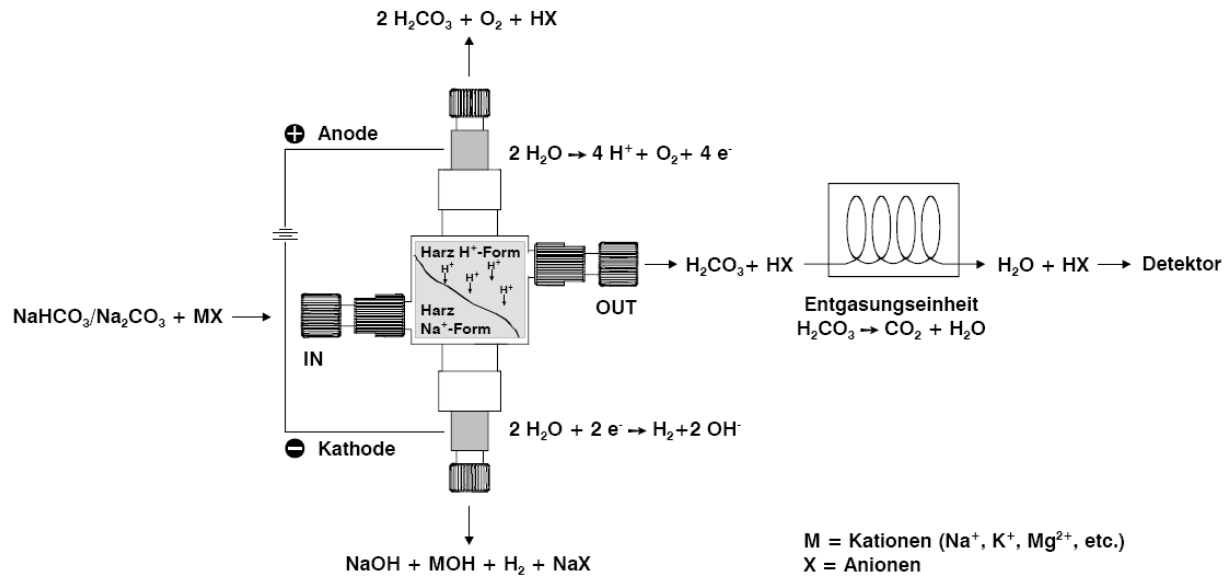


Abbildung 2.8: Funktionsweise eines elektrochemischen Suppressors am Beispiel des Metrohm 828 IC Dual Suppressors, nach[30].

Elektrochemische Suppression

Ein elektrochemischer Suppressor funktioniert nach dem selben Wirkungsprinzip wie andere bekannte Suppressortechniken. Der Unterschied besteht darin, wie die zur Suppression benötigten ionischen Spezies erzeugt werden. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist die kontinuierliche Suppression, die bei den Säulensuppressorsystemen nicht gegeben ist.

Der in Abbildung 2.8 gezeigte Suppressor arbeitet nach dem beschriebenen Prinzip. Es ist eine weitere leitfähigkeitssenkende Einheit nachgeschaltet, die dem Eluent weiteres Carbonat durch Entgasen von Kohlendioxid entzieht. Die Funktionsweise der eigentlichen Suppression ist elektrochemischer Art. Durch eine Elektrodenreaktion werden die zur Regeneration benötigten ionischen Spezies direkt aus dem wässrigen Eluenten erzeugt. An der Anode läuft folgende Reaktion ab:



Die Kathode zeichnet sich durch folgende Reaktion ab:



An der Anode werden durch eine elektrochemische Reaktion Wasserstoffionen und gasförmiger Sauerstoff erzeugt, während an der Kathode Hydroxidionen und gasförmiger Wasserstoff entstehen. Die an der Anode erzeugten Wasserstoffionen regenerieren so den Kationenaustauscher kontinuierlich. Die Natriumkationen des Eluenten und die Kationen der Probe wandern im Feld der Gleichspannung Richtung Kathode[31].

Das Eluat, welches die Suppressorzelle auf der Kathodenseite verlässt, enthält die Hydroxidsalze dieser Kationen, gasförmigen Wasserstoff und einige Probenanionen in Form des Natriumsalzes. Das Eluat auf Anodenseite enthält Kohlensäure oder Wasser sowie gasförmigen Sauerstoff und einige Probenanionen in protonierter Form. Die protonierten Probenanionen werden mit Kohlensäure oder Wasser in Richtung Detektor eluiert.

Das Eluat passiert anschließend eine Entgasungseinheit, bevor es den Leitfähigkeitsdetektor erreicht. In der Entgasungseinheit dissoziiert die Kohlensäure zu Kohlendioxid und Wasser. Das Kohlendioxid wird entfernt und Wasser bleibt zurück.

Auf diese Weise wird die Grundleitfähigkeit des Eluats noch weiter reduziert. Dies führt zu einer verbesserten Empfindlichkeit und einer stabileren Basislinie.

2.8 Detektionsverfahren in der Ionenchromatographie

In der Ionenchromatographie kommen verschiedene Arten von Detektoren zum Einsatz. Ein idealer Detektor sollte folgende Eigenschaften besitzen[29]:

- angemessene Empfindlichkeit
- reproduzierbare Messergebnisse
- einen linearen Bereich über mehrere Größenordnungen
- geringe Ansprechzeit
- zuverlässige und einfache Handhabung
- selektives, vorhersagbares Ansprechverhalten
- geringes Detektorvolumen

Keiner der hier beschriebenen Detektoren besitzt alle vorgestellten Eigenschaften.

2.8.1 Leitfähigkeitsdetektion

Die **Leitfähigkeitsdetektion** ist eine der am häufigsten eingesetzten Detektionsarten in der Ionenchromatographie. Der Anteil dieser konduktometrischen Methode wird auf 55% geschätzt[32]. Der Leitfähigkeitsdetektor ist unselektiv für verschiedene Analyten, zeichnet sich aber durch hohe Empfindlichkeit und Robustheit aus. Die Leitfähigkeit des Eluats wird bei Verwendung von Eluenten mit niedriger Leitfähigkeit direkt hinter dem Systemausgang gemessen. Alternativ wird ein Eluent auch in Verbindung mit einem Suppressor (siehe Kapitel 2.7.2 auf Seite 26) eingesetzt, der es erlaubt, Eluenten mit hoher Leitfähigkeit zu verwenden. In der Ionenchromatographie kommt überwiegend ein wässriger Eluent zum Einsatz, da der Detektor auf die relativ geringe Änderung der Leitfähigkeit des Analyten in dem wässrigen Eluenten ansprechen muss.

2.8.2 Weitere elektrochemische Detektionsarten

Neben der Leitfähigkeitsdetektion kommen drei weitere elektrochemische Detektionsarten zur Anwendung: **Amperometrie, Voltammetrie und Coulometrie**[29]. Obwohl sich diese Methoden in der Vergangenheit nicht weit verbreitet haben, besitzen sie doch einige Vorteile gegenüber den sonst gebräuchlichen Methoden zu besitzen[33]. Die Vorteile liegen dabei in der Empfindlichkeit, Einfachheit, Handhabung und Anwendbarkeit. Vor allem die Anwendbarkeit rechtfertigt den Einsatz bei Detektionsproblemen, da zum Beispiel durch Oxidations- und Reduktionsreaktionen an den Elektroden viele organische funktionelle Gruppen detektiert werden können. So können prinzipiell alle organischen Stoffklassen amperometrisch, voltammetrisch oder coulometrisch detektiert werden, die über mindestens eine reduzierbare oder oxidierbare funktionelle Gruppe verfügen. Diese Art von Detektion stellt zugleich eine empfindliche wie auch universelle Methode zur Detektion in der HPLC dar. Zum Einsatz kommen hier Messzellen mit wenigen Mikrolitern Innenvolumen, selbst polarographische Messzellen sind beschrieben worden[34]. Nachteil dieser Methoden ist aber, dass sie nicht zerstörungsfrei arbeiten.

2.8.3 Photometrische Detektionsarten

Die photometrischen Methoden kann man ebenfalls in zwei Klassen einteilen. Diejenigen, die gegenüber Lösungsmittleigenschaften sensitiv sind, und die analytsensitiven Methoden. Zu Ersteren gehören Detektoren, die auf den Brechungsindex, den Dielektrizitätskoeffizient und die Dichte ansprechen, zu Letzteren die Detektoren, die UV-Extinktion, Fluoreszenz oder Diffusionsstrom detektieren können. Bei den photometrischen Detektoren kommt meist eine Z-förmige Durchflusszelle zum Einsatz, bei der das Eluat entlang der optischen Achse fließt. Das Volumen wird dabei so gering wie möglich gehalten, um die säulenexterne Bandenverbreiterung zu minimieren. Die spektralphotometrische Detektion (**UV/VIS-Detektion**) ist auf Grund ihres sehr breiten Anwendungsbereiches in allen HPLC-Techniken weit verbreitet, da nahezu alle organischen Moleküle chromophore Gruppen besitzen. Der eingesetzte Eluent sollte in diesem Bereich keine Absorption zeigen. Hierbei sind direkte wie auch indirekte Detektionsmethoden möglich. Die Detektion des Absorptionsmaximums der zu detektierenden Substanz stellt eine Möglichkeit zur direkten Detektion dar, die Veränderung der Eigenabsorption des Eluenten hingegen bei An- oder Abwesenheit von Analyten die indirekte. Im Bereich der Ionenchromatographie findet diese Detektionsart allerdings kaum Verwendung, da wichtige Analytionen hier nur indirekt detektiert werden können (Fluorid, Sulfat, Phosphat). Viele Kationen absorbieren ebenfalls nicht und sind nur über Derivatisierungsreaktionen mit Chelatbildnern nachweisbar. Dies erreicht man mit Komplexbildnern wie 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol (PAR). Redoxaktive Oxohalogenidionen, wie Bromat, können mit einer Nachsäulenreaktion mittels einem elektrochemisch aktiven Indikator zugänglich gemacht werden.

Die **Fluoreszenzdetektion** gehört zu den empfindlichsten Detektionsmethoden der analytischen Chemie. Hier werden Nachweisgrenzen im Pikogramm-, teilweise schon im Femtogrammbereich erreicht. Diese Methode kann prinzipiell immer dann zur Anwendung kommen, wenn die Analyten zur Fluoreszenz angeregt werden können, was bei organischen Molekülen mit hohem Aromatenanteil gegeben ist. Anwendungsgebiet ist hierbei die organische und medizinische Analytik[35]. In der Ionenchromatographie kommt diese Detektionsmethode nur bei einigen Spezialfällen zur Anwendung, wie zum Beispiel bei der Detektion von Ce^{3+} . Auch hier können durch Derivatisierung nicht fluoreszierende Analyten nachweisbar gemacht werden. Nachteile ergeben sich durch die erforderlichen, speziellen Elutionssysteme und die damit verbundene Störanfälligkeit. Zudem ist der lineare Bereich durch Eigenabsorption des Eluentensystems gering.

Die **Differentialrefraktometrie** ist eine auf einem weiteren optischen Verfahren beruhende Detektionsart. Dieser Detektor ist unspezifisch und universell einsetzbar. Da der Brechungsindex stark mit der Temperatur variiert, muss diese Messzelle sorgfältig temperiert werden. In der Ionenchromatographie ist die direkte Detektion bei einfachen anorganischen Ionen nicht anwendbar, da diese einen niedrigen Brechungsindex aufweisen. Hier erfolgt die Detektion indirekt mit Eluentensystemen, welchen stark brechende Eluentzusätze zugesetzt wurden.

2.8.4 Kopplungstechniken

Wird eine chromatische Trennmethode mit einer eigenständigen Analysentechnik verbunden, so spricht man von **Kopplungstechniken**. Hierbei sind viele Methoden denkbar und finden auch Anwendung in der Analytik. Die Kopplung der Gaschromatographie mit Massenspektrometern (*GC-MS*) als selektivem Detektor ist seit einiger Zeit realisiert. Allerdings ist durch die in der Flüssigkeitschromatographie eingesetzten Eluentensysteme eine direkte Kopplung (*LC-MS*) nicht einfach umzusetzen. Hier werden spezielle Interfaces benötigt, die bereits kommerziell erhältlich sind. Eine schon seit langem verfügbare Kopplungsvariante sind die mit Plasmatechniken gekoppelten, flüssigkeitschromatographischen Methoden. Hier finden vor allem Kopplungen mit Atomabsorptionsspektroskopie (*IC-ICP-AES*) und Massenspektroskopie (*IC-ICP-MS*) Verwendung, die sich durch eine hohe Elementspezifität und niedrige Nachweisgrenze auszeichnen und in die Ultraspurenanalytik Eingang gefunden haben. Es sind auch weitere Kopplungstechniken erhältlich, die ihren Sinn und Zweck nur bei besonderen Problemstellungen erfüllen. Zu nennen sind hier die Kopplungsmethoden mit Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (*LC-FTIR*) und mit Kernresonanzspektroskopie (*LC-NMR*). Die Nachteile liegen nicht nur in den doch erheblichen Unterhaltskosten, sondern auch darin, dass es sich hierbei nicht um Echtzeitanalysensysteme (*On-Line*) handelt.

3 Stationäre Phasen in der Anionenchromatographie

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Verständnis der Eigenschaften von stationären Phasen, die in der Ionenchromatographie eingesetzt werden. Die Modellierung, Synthese und Analyse stationärer Phasen auf Basis von Polystyrol-Divinylbenzol-Partikeln werden in dieser Arbeitsgruppe ebenfalls untersucht. Daher wird hier auf die vorhandenen, wie auch auf die selbst hergestellten Produkte und deren Synthese eingegangen. Für die Herstellung eines Ionenaustauschers eignen sich viele Materialien. Die näheren Einsatzbedingungen und die damit verbundenen Anforderungen entscheiden, welches Material zum Einsatz kommt. Allen ist gemeinsam, dass sie auf der Oberfläche funktionelle Gruppen tragen, die die Möglichkeit eröffnen, Ionen auszutauschen. Folgende Stoffklassen werden verwendet:

- modifizierte organische Polymerharze
- modifizierte Silikagele
- anorganische Salze (z.B. Polyphosphate)
- Gläser
- Zeolithe
- Metalloxide
- Cellulosederivate

Die wichtigsten Vertreter in der Anwendung sind die Ionenaustauscher, die auf Polymerharzen oder Silika-Basis beruhen. Die darin aufgelisteten stationären Phasen lassen sich je nach Anwendungsbereich und Struktur der funktionellen Gruppe weiter differenzieren. Trägermaterialien auf Basis von Silika-Gel fanden lange Zeit Verwendung. Sie zeichnen sich durch hohe mechanische Stabilität und gute Trennleistung aus. Die chemische Stabilität dieser Materialien beschränkte die Anwendung allerdings auf pH-Bereiche von neutral bis sauer. Auch ein Coating mit Polymer (Poly-(butadien)-maleinsäure, PBMA) brachte keine entscheidende Verbesserung. So finden diese Materialien heute nur noch Anwendung in speziellen Analyseverfahren.

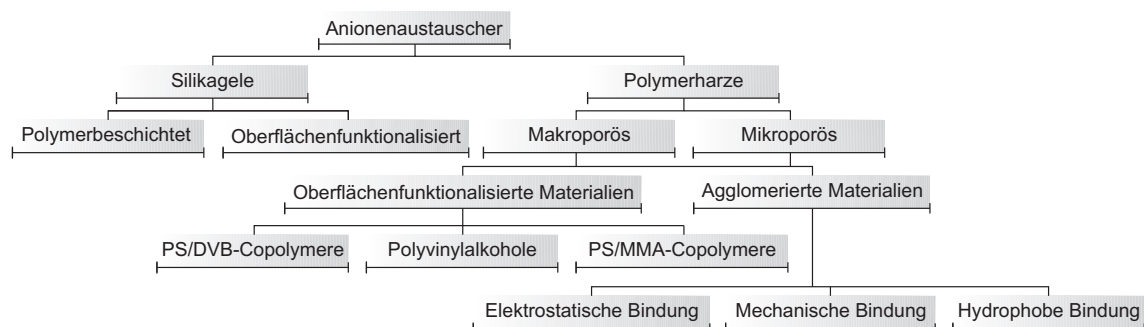


Abbildung 3.1: Unterteilung der gebräuchlichen stationären Phasen in der Ionenchromatographie durch Einteilung in Stoffklassen, Funktionalisierung und Morphologie, nach[32].

3.1. KOMMERZIELL ERHÄLTICHE STATIONÄRE PHASEN ZUM EINSATZ IN DER IC

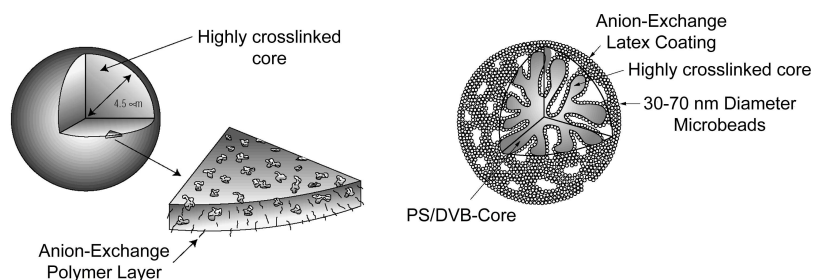


Abbildung 3.2: Aufbau von oberflächenfunktionalisierten (links) und pellikularen Ionenaustauschern (rechts) im Überblick[36].

Ab 1980 wurden die Trägermaterialien auf Basis von Silika-Gel durch die organischen Polymerharze verdrängt. Die üblicherweise eingesetzten Copolymere sind zum einen Polystyrol-Divinylbenzol- (PS/DVB) und zum anderen Divinylbenzol-Methylmethacrylat-(DVB/MMA)-Copolymere. Um mechanische Stabilität, Porosität und Oberflächenbeschaffenheit zu steuern, wird diesen ein Quervernetzer zugesetzt. Der Quervernetzungsgrad wird in %-DVB (Divinylbenzol) angegeben.

Der Unterschied zwischen diesen beiden Copolymeren ist vor allem die Polarität. Während PS/DVB vollkommen unpolar ist, sind die Copolymere des DVB/MMA mit steigendem MMA-Anteil polarer. Der Unterschied macht sich in der Ionenchromatographie durch sinkende sekundäre Wechselwirkungen mit dem Grundgerüst bei steigender Polarität bemerkbar.

Da die organischen Polymerharze über einen weiten pH-Bereich stabil sind, lassen sie den Einsatz bei alkalischen Bedingungen zu. Bei den Polymeren auf MMA-Basis ist die mechanische und chemische Stabilität beschränkt, was den Einsatz in der Ionenchromatographie limitiert.

In der Ionenchromatographie werden gegenwärtig zwei prinzipiell verschieden aufgebaute stationäre Phasen verwendet: Oberflächenfunktionalisierte und pellikulare Ionenaustauschermaterialien.

Bei den **oberflächenfunktionalisierten Materialien** befinden sich die wechselwirkenden Funktionen direkt auf der Oberfläche oder in den Poren des Polymerpartikels, während bei den **pellikularen Materialien** kleine, ebenfalls oberflächenfunktionalisierte Partikel auf das Trägermaterial gebunden werden (siehe Abbildung 3.2). Diese Bindung kann durch elektrostatische, mechanische oder hydrophobe Wechselwirkung erfolgen. Die pellikularen Austauscher besitzen höhere chromatographische Effizienz, da durch die Entfernung der funktionellen Gruppen vom Basismaterial die Diffusionswege geringer sind. Daraus resultiert ein guter Massentransfer. Allerdings ist die mechanische Stabilität dieser pellikularen Anionenaustauscher[37] geringer als bei den oberflächenfunktionalisierten Trägermaterialien[38].

3.1 Kommerziell erhältliche stationäre Phasen zum Einsatz in der IC

Kommerziell erhältliche stationäre Phasen gibt es in vielfältiger Ausführung. Hauptunterscheidungsmerkmale sind die Art des Aufbaus dieser Materialien sowie die chemische Natur des Austauscherharzes. Die Unterscheidung der Art erfolgt hauptsächlich durch die Säulendimension. So erhält man die Klasse der herkömmlichen Säulentypen, die sich durch die üblichen Dimensionen von mehreren Zentimetern Länge und wenigen Millimetern Durchmesser auszeichnen. Diese finden die größte Verbreitung auf dem Markt[39]. Mittlerweile sind allerdings auch kleinere Säulendimensionen erhältlich, so genannte Microbore-Säulen, eine Art der Miniaturisierung. Zu noch kleineren Durchmessern kommt man durch Kapillarsäulen. Die Unterscheidung nach der chemischen Natur des Austauscherharzes bestimmt die Anwendbarkeit der Säulen. Die erhältlichen Austauscherharze verwenden, bis auf einige Ausnahmen, unterschiedliche Polymere. Die verfügbaren stationären Phasen dieser unterschiedlichen Polymere sollen in den folgenden Kapiteln beschrieben werden.

3.1.1 Ethylvinylbenzol/Divinylbenzol Copolymere

Ein oberflächenfunktionalisiertes Trägermaterial auf Basis von Ethylvinylbenzol-Divinylbenzol ist kommerziell unter anderem von der Fa. Dionex erhältlich. Der Handelsname ist IonPac AS14. Dieser Anionenaustauscher stellt eine Weiterentwicklung der IonPac AS12A dar[40]. Die IonPac AS14 zeichnet sich durch eine erhöhte Selektivität zwischen Fluorid und Totvolumensignal, sowie zwischen Fluorid, Acetat und Formiat bei gleich bleibender Analysezeit aus. Dies wurde durch eine spezielle Beschichtungsreaktion (engl. *grafting*) der Oberfläche eines hochquervernetzten Trägermaterials mit einem Partikeldurchmesser von $9\ \mu\text{m}$ erreicht. Beschichtungsreaktionen in der Entwicklung von Anionenaustauschern sind seit 25 Jahren bekannt. Den Durchbruch erzielte diese Technik mit der Entwicklung eines polymerbeschichteten Silikat-Trägermaterials zur Verwendung in der Kationenchromatographie zur simultanen Trennung von Alkali- und Erdalkalianionen. Die Technik wurde von *Schomburg* erfolgreich eingeführt. Das Trägermaterial der IonPac AS14 besteht aus Ethylvinylbenzol, das mit 55% Divinylbenzol quervernetzt ist und somit einen Einsatz im pH-Bereich 2 bis 11 zulässt. Die Oberfläche des Trägermaterials ist mit drei verschiedenen Monomeren beschichtet, die unterschiedliche Selektivitäten zeigen und im Verhältnis variiert werden können. Die geringe Dicke der Beschichtung erlaubt einen guten Massentransfer zwischen mobiler und stationärer Phase und bewirkt somit eine hohe Effizienz bei der Trennung anorganischer Anionen. Zur Trennung anorganischer Anionen in Kombination chemischer Suppression wird die IonPac AS14 üblicherweise mit Carbonat/Bicarbonat-Eluenten benutzt. Die Trennung von Totvolumen- und Fluorid-Signal ist gegenüber der IonPac AS12A deutlich verbessert. Zusätzlich werden keine Interferenzen zwischen Fluorid und organischen Salzen, wie Acetat und Formiat, beobachtet, sodass sich diese stationäre Phase auch zur Trennung anorganischer Anionen in komplexen Matrices eignet. Selbst Proben mit großen Konzentrationsunterschieden der einzelnen Analyten stellen durch die relativ hohe Kapazität von $65\ \mu\text{equiv}$ keine Schwierigkeit dar. Die Analysezeit, die durch das am stärksten retardierte Sulfat bestimmt wird, kann durch Anhebung der Ionenkonzentration des Eluenten oder durch Erhöhung der Flussgeschwindigkeit auf unter acht Minuten reduziert werden.

Ein Nachteil dieser Art von beschichteten Säulen ist die Signalform. Diese ist nicht ideal gaußförmig, sondern zeigt einen ausgeprägten Tailing- oder/und Frontingeffekt. Um diesen Effekt auszugleichen, kommen Trägermaterialien mit geringerem Partikeldurchmesser zum Einsatz, zum Beispiel die IonPac AS14A mit $5\ \mu\text{m}$ -Partikeln und $150 \times 3\ \text{mm}$ Säulendimension. Dadurch wird der Druckabfall innerhalb der Säule optimiert, auch wenn in Kauf genommen wird, dass die Kapazität auf $40\ \mu\text{equiv}$ verringert wird. Durch den Einsatz von $8\ \text{mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat und $1\ \text{mmol L}^{-1}$ Natriumhydrogencarbonat wird nicht nur die Retentionszeit deutlich gesenkt, sondern auch die Selektivität zwischen den einzelnen Analyten gesteigert.

Eine weitere kommerziell erhältliche Säule auf Basis eines EVB/DVB-Copolymers ist unter dem Handelsnamen IonPac AS15 verfügbar. Hier sind die funktionellen Anionenaustauschergruppen kovalent auf das Trägermaterial gebunden. Diese Säule ist zum Einsatz in der Gradientenelution von anorganischen und organischen Ionen bestimmt und kann somit für die Trennung von Fluorid, Gluconat, Acetat und Formiat mittels Hydroxide-luenten eingesetzt werden. Das Trägermaterial dieser Säule ist identisch mit dem der IonPac AS14. Gegenüber dem Vorgänger IonPac AS11-HC ist die Selektivität einiger organischer Salze verbessert. Speziell die unpolaren Austauscherfunktionen führen zu einer anderen Selektivität für stärker retardierte Anionen. So eluieren Bromid und Nitrat zwischen Sulfat und Phosphat. Die hohe Kapazität dieser Säule von $225\ \mu\text{equiv}$ erlaubt zwar die isokratische Trennung anorganischer Anionen, führt allerdings auch zu hohen Analysezeiten. Phosphat eluiert erst nach 25 Minuten. Auch hier können die Retentionszeiten durch kleinere Säulendimensionen, realisiert in der IonPac AS15A mit $150 \times 3\ \text{mm}$, auf 15 Minuten begrenzt werden. Die besten chromatographischen Ergebnisse unter isokratischer und Gradientenelution werden allerdings bei leicht erhöhten Temperaturen von $303\ \text{K}$ erreicht.

3.1.2 Polymethacrylat- und Polyvinyl-Trägermaterialien

Im Gegensatz zu den beschriebenen EVB/DVB-Trägermaterialien sind die Materialien auf Polymethacrylat-Basis nur im pH-Bereich 1–12 stabil. Als Eluenten kommen organische Säuren wie Phthalsäure, Hydroxy-

Tabelle 3.1: Strukturelle und technische Informationen erhältlicher Ionenaustauscher auf Ethylvinylbenzol-Basis.

Bezeichnung	Ionpac AS14	IonPac AS14A	IonPac AS15	Metrosep Anion Supp 5
Dimension	250x2 250x4	150x3 250x4	250x2 250x4	100x4 150x4 250x4
Hersteller	Dionex	Dionex	Dionex	Metrohm
pH-Bereich	2–11	0–14	0–14	3–12
Max. Flussrate / ml min ⁻¹	2	2	2	0,8
Kapazität / mequiv	0,016 0,065	0,04 0,12	0,056 0,225	0,038 0,057 0,094
Partikeldurchmesser / μm	9	5 7	9	5
Typ	EVB/DVB mit quartären Ammonium- gruppen	EVB/DVB mit quartären Ammonium- gruppen	EVB/DVB mit quartären Ammonium- gruppen	Polyvinyl mit quartären Ammonium- gruppen

benzoesäure und Oxalsäure sowie anorganische Säuren wie Borsäure zum Einsatz. Kaliumhydroxid kann zur Trennung von einfach geladenen Anionen ebenfalls eingesetzt werden[41]. Bekannte, kommerziell erhältliche Phasen dieses Typs sind die IC-A1 von Shimadzu und die 12 μm Polyspher IC AN-1 von der Fa. Merck AG. Die wichtigsten Parameter dieser Säulen sind in Tabelle 3.2 auf der nächsten Seite gezeigt.

Eine weitere bekannte stationäre Phase auf Basis von Hydroxy-Ethyl-Methacrylat (HEMA) ist die Metrosep Anion Dual 1 von Metrohm. Dieses Trägermaterial retardierte organische Analyten durch die Polarität der Ionenaustauscherfunktionen kaum, sodass Interferenzen mit kaum retardierten Spezies vermieden werden. Die Säule wird bei geringen Flussraten betrieben. Zusammen mit der Polyspher IC AN-1 ist die Metrosep Anion Dual 1 geeignet zur Analyse einfacher anorganischer Anionen sowie organischer Säuren. Ein weiterer Vertreter dieser Art von stationärer Phase ist die Metrosep Anion Dual 2, die für den Einsatz mit Carbonat/Bicarbonat-Eluenten und nachgeschalteter chemischer Suppression geeignet ist. Ein signifikantes Merkmal ist die Selektivität zwischen Totvolumen- und Fluorid-Signal und zwischen Acetat und Formiat. Die hohe Auflösung der Signale resultiert in einer hohen Analysezeit, die 20 Minuten beträgt. Allerdings können Gluconat und Lactat mit Fluorid und Tartrat, Malat und Malonat mit Sulfat Interferenzen zeigen.

Ähnliche Eigenschaften zeigt der makroporöse Anionenaustauscher Universal Anion von Alltech, der auf Hydroxyethylmethacrylat basiert[42]. Das Trägermaterial ist mit Ethylendimethacrylat quervernetzt und mit Trimethylamin (TMA) funktionalisiert. Die Partikelgröße beträgt hierbei 10 μm und die Kapazität ist mit 100 μequiv angegeben. Die Säule zeigt gute Austauscherkinetiken mit einer breiten Reihe von Eluenten, wie zum Beispiel Hydroxybenzoesäure, Phthalsäure und Borat/Gluconat, Hydroxid/Benzoeat und Carbonat/Bicarbonat. Wie bei allen Trägermaterialien auf Methacrylat-Basis können Eluenten im pH-Bereich von 1–12 eingesetzt werden. Dabei resultiert die mechanische und chemische Stabilität auf der Quervernetzung innerhalb des Partikels. Die freien Hydroxidgruppen des HEMA ergeben eine hohe Polarität des Trägermaterials, welche einen positiven Einfluss auf die Symmetrie der Signale polarisierbarer Anionen hat. Gute Trennung werden durch den Einsatz von Hydroxybenzoesäure mit einem pH-Wert von 8,0–8,6 erzielt. Unter diesen Bedingungen zeigt die Universal Anion gute Trennleistung sieben anorganischer Anionen innerhalb von 20 Minuten.

Unter dem Handelsnamen MCI Gel SCA04 ist von Mitsubishi Kasei eine auf Methacrylat basierende Säule erhältlich, deren 5 μm großes Trägermaterial exklusiv für den Einsatz in nicht-suppressierten Applikationen

Tabelle 3.2: Strukturelle und technische Informationen erhältlicher Ionenaustauscher auf Polymethacrylatbasis.

Bezeichnung	Shimpack IC-A1	Metrosep Anion Dual 1	Metrosep Anion Dual 2	Polyspher IC AN-1	Universal Anion
Dimension / mm	100x4,6	150x3	75x4,6	100x4,6	150x4,6
Hersteller	Shimadzu	Metrohm	Metrohm	Merck	Alltech
pH-Bereich	2–11	2–12	1–12	2–10	2–12
Max. Flussrate / ml min ⁻¹	2	0,7	1,2	2	2
Kapazität / mequiv	n/a	n/a	n/a	n/a	0,1
Partikeldurchmesser / μm	10	n/a	n/a	12	10
Typ	PMA mit quartären Ammoniumgruppen	HEMA mit quartären Ammoniumgruppen	PMA mit quartären Ammoniumgruppen	PMA mit quartären Ammoniumgruppen	PMA aminiert mit Trimethylamin

vorgesehen ist. Auch der in Japan patentierte Eluent, bestehend aus Vanillinsäure und N-Methyl-Diethanolamin, stellt eine Besonderheit dar. Daraus resultiert eine sehr geringe Hintergrundleitfähigkeit bei pH 6,2 und es ist kein Systemsignal erkennbar. Allerdings muss der pH-Wert sehr genau justiert werden, da sonst eine Elutionsumkehr von Fluorid und Phosphat beobachtet wird. Zusätzlich entsteht ein weiteres Systemsignal zwischen Nitrat und dem spät eluierenden Sulfat.

Bis vor einiger Zeit war der einzig erhältliche Anionenaustauscher auf Polyvinyl-Basis der ION-100 oder ION-110 von Interaction Chemicals. Makroporöse Materialien auf dieser Basis sind pH stabil und erlauben eine Vielzahl von Eluenten. Allerdings zeigen diese Trägermaterialien eine geringere Effizienz als die auf Methacrylat basierenden. Kürzlich wurden zwei weitere Phasen auf Basis von Polyvinyl von der Fa. Metrohm eingeführt. Die Metrosep Anion 4 und 5. Die Parameter dieser Säulen sind in Tabelle 3.3 auf der nächsten Seite dargestellt. Während die Metrosep Anion 4 für Routineapplikationen, wie Analysen anorganischer Anionen in Wasserproben, entwickelt wurde, wurde die Metrosep Anion 5 für den Einsatz in komplexeren Matrices entwickelt. Dies wurde durch eine Verkleinerung des Trägermaterials bei gesteigerter Effizienz erreicht. Diese Säule ist in drei verschiedenen Dimensionen erhältlich, die in unterschiedlichen Kapazitäten resultieren. Auch hier ist eine hohe Selektivität zwischen Totvolumen- und Fluoridsignal gegeben. Zudem können organische Säuren gut voneinander getrennt werden. Nachteilig wirkt sich die lange Analysenzeit von 25 Minuten aus.

3.1.3 Styrol/Divinylbenzol-Trägermaterialien

Styrol/Divinylbenzol-Copolymere sind die am meisten Verwendung findenden Trägermaterialien. Dies ist unter anderem darin begründet, dass diese Trägermaterialien alle pH-Werte tolerieren. Die Copolymerisation mit Divinylbenzol ist erforderlich, um die nötige mechanische Stabilität zu gewährleisten. Üblicherweise wird der Gewichtsanteil von Divinylbenzol in diesen Trägermaterialien als Charakteristikum angegeben. Der Quervernetzungsanteil bedingt die Porösität, die wiederum ein wichtiges Merkmal dieser Trägermaterialien ist. Eine Übersicht über kommerziell erhältliche Phasen dieses Typs wird in Tabelle 3.4 auf Seite 37 gegeben.

Hamilton stellt ein solches Trägermaterial unter dem Namen PRP-X100 her. Dieses Trägermaterial besteht aus sphärischen Partikeln, die mit Trimethylamin oberflächenfunktionalisiert sind[43, 44]. Sieben anorganische Anionen können innerhalb kurzer Zeit getrennt werden. Dabei kam Natriumhydroxybenzoat als Eluent zum Einsatz. Kürzlich führte Hamilton ein weiteres Trägermaterial unter dem Namen PRP-X110 ein, welches sich zum Einsatz ohne oder mit Suppressor eignet. Beim Einsatz mit Suppressor kommt Thiocyanat zum Einsatz,

Tabelle 3.3: Strukturelle und technische Informationen erhältlicher Ionenaustauscher auf Polyvinylbasis.

Bezeichnung	ION-100 ION-110	Metrosep Anion Supp 4	Metrosep Anion Supp5
Dimension / mm	100x3 250x3	250x4	100x4 150x4 250x4
Hersteller	Interaction Chemicals	Metrohm	Metrohm
pH-Bereich	0–14	3–12	3–12
Max. Fluss- rate / ml min ⁻¹	1–2	2	0,8
Kapazität / mequiv	0,1	0,046	0,038 0,057 0,094
Partikeldurch- messer / μm	10	9	5
Typ	Polyvinylbasis mit quartären Ammonium- gruppen	Polyvinylbasis mit quartären Ammonium- gruppen	Polyvinylbasis mit quartären Ammonium- gruppen

um freie Adsorptionstellen auf dem Anionenaustauscher zu blockieren, welches zu Tailing bei Nitrat, Bromid und weiteren leicht zu polarisierenden Anionen führt. So ergibt sich eine gute Selektivität zwischen Totvolumensignal und Fluorid, allerdings ist durch Koelution von Carbonat und Chlorid die quantitative Bestimmung letzterem behindert.

Eine ähnliche stationäre Phase ist von Sykam erhältlich. Die unter dem Handelsnamen LCA A01 erhältliche Säule zeigt eine leicht veränderte Elutionsreihenfolge zur PRP-X100, was durch den Einsatz von Carbonat/Hydrogencarbonat als Eluenten hervorgerufen wird. In Bezug auf Fluorid zeigen alle drei Säulen die gleiche Eigenschaft, die Elution von Fluorid erfolgt sehr nahe am Totvolumensignal. Dies verhindert Fluoridbestimmungen in komplexen Matrices unter den angegebenen Bedingungen. Zudem ist eine Fluoridbestimmung nur bei Konzentrationen über $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ratsam.

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Trägermaterialien auf Basis von Styrol/Divinylbenzol wurde die ExcelPak ICS-A23 von Yokogawa zur Trennung von Fluorid von dem Totvolumensignal mit Carbonateluenten entwickelt. In Verbindung mit einem chemischen Suppressor können sieben Anionen innerhalb von zehn Minuten getrennt werden. Auch wenn der Hersteller 3 mmol L^{-1} Natriumcarbonat als Eluent empfiehlt, kann man ähnliche Trennungen mit $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumhydrogencarbonat und $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat erreichen, das einige Kapazität als Puffer besitzt. Dies ist deshalb von entscheidender Bedeutung, weil einige zu analysierenden Proben einen dem Eluenten nicht gleichen pH-Wert besitzen. Trotz der guten Trennleistung für sieben Anionen zeigt dieser Anionenaustauscher für Bromat und Chlorat Koelution mit Chlorid und Nitrit, was im Bereich der Trinkwasseraufbereitung von entscheidender Bedeutung ist. Zudem ist dieser Anionenaustauscher, ähnlich den pellicularen Austauschern der ersten Generationen, mit seiner geringen Quervernetzung nicht kompatibel mit organischen Eluenten, was deren Einsatz als Zusatz zu organischen Eluenten und zum Reinigen der Säulen verbietet.

Während die ExcelPak ICS-A23 nur in Japan erhältlich ist, können stationäre Phasen von Sarasep zum Einsatz ohne oder mit Suppressor mit ähnlichen Eigenschaften überall erworben werden. Die Säulen AN1, AN2 und AN300 sind hochquervernetzte und mit Dimethylethanolamin oberflächenfunktionalisierte Trägermaterialien. Trotz der hohen Quervernetzung sind diese Phasen nicht lösungsmittelkompatibel. Dies könnte durch absorptive Wechselwirkungen des Austauschermaterials auf Basis von Methacrylat mit dem Trägermaterial bedingt sein. Durch den exzessiven Einsatz organischer Solventien wird ein kompletter, irreversibler Verlust an Selektivität beobachtet. Zusätzlich ist die mechanische Stabilität begrenzt, sodass ein maximaler Staudruck von zehn

Tabelle 3.4: Strukturelle und technische Informationen erhältlicher Ionenaustauscher auf Styrol/Divinylbenzol-Basis.

Bezeichnung	PRP-X100	LCA A01	AN1	AN300	StarIon A300 IC Anion
Dimension / mm	100x4,1 150x4,1 250x4,1	100x4	250x4,6	100x7,5	100x4,6 100x10
Hersteller	Hamilton	Sykam	Sarasep	Sarasep	Phenomenex
pH-Bereich	1–13	1–14	2–12	2–12	1–12
Max. Fluss- rate / ml min ⁻¹	8	3	1,5	2	2
Kapazität / mequiv	0,2	0,04	0,05	na	na
Partikeldurch- messer / μm	10	12	10	7	na
Typ	PS/DVB aminiert mit Trimethylamin	PS/DVB mit quartären Ammonium- gruppen	PS/DVB alkyliert mit Alkyldimethyl- aminoethanol	PS/DVB alkyliert mit Alkyldimethyl- aminoethanol	PS/DVB mit quartären Ammonium- gruppen

MPa ratsam erscheint. Flussraten von 2 ml min^{-1} sind nur mit der AN300 möglich, da diese Säule $7,5 \mu\text{m}$ Partikel enthält. Die chromatographische Auflösung von Fluorid und Totvolumensignal und die Coelution einiger Oxohalogenide ist ähnlich den Trägermaterialien von Yokogawa, sodass die AN300 ebenfalls nur bei einfachen Trennproblemen eingesetzt werden kann. So sind ebenfalls Nitrit und Bromat nicht getrennt von Chlorat und Sulfat. Im Gegensatz zu den heute erhältlichen pellikularen Anionenaustauschern auf Basis von Latexpartikeln ist die Selektivität unter Standardbedingungen zwischen Fluorid und Acetat verbessert. Gleichzeitig koeluierten Acetat und Formiat.

Eine weitere nennenswerte stationäre Phase ist die Star Ion A300 IC Anion von Phenomenex. Diese ist universell einsetzbar zur Trennung von anorganischen Anionen innerhalb kurzer Analysenzeit. Die chromatographischen Bedingungen sind dabei ein Carbonat/Hydrogencarbonat-Eluent und ein Suppressor mit Leitfähigkeitsdetektion. Wie bei allen Trägermaterialien dieses Typs ist die Trennung von Fluorid vom Totvolumensignal begrenzter als bei Trägermaterialien auf Methacrylat-Basis. Die Selektivität dieses Anionenaustauschers ist der der IonPac AS4-SC sehr ähnlich. Der augenscheinlichste Unterschied besteht nur in der Auflösung von Fluorid und Acetat. Die Star Ion A300IC ist ebenfalls mit $100 \times 4 \text{ mm}$ erhältlich, welche eine höhere Kapazität auf Grund des größeren Volumens besitzt. Damit eignet sich diese speziell zur Spurenanalyse von Bromat in Trinkwasser.

3.1.4 Pellikulare Anionenaustauscher

Ein spezieller Typ pellikularer Latexionenaustauscher wurde erstmals 1975 von *Small*[45] in deren Artikel über Ionenchromatographie vorgestellt. Latexionenaustauscher sind aus ein oberflächensulfoniertes Trägermaterial mit $5\text{--}13 \mu\text{m}$ Partikeldurchmesser aufgebaut, das mit vollständig aminierte, poröse Polymersphären, die aus Polyvinylbenzylchlorid oder Polymethacrylat bestehen, belegt ist. Diese funktionstragenden Polymersphären werden Latexpartikel genannt. Sie besitzen eine hohe Kapazität und sind von wesentlich geringerer Größe, typischerweise im Bereich um 100 nm . Sie werden auf der Oberfläche des Trägermaterials entweder durch elektrostatische oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen gehalten. Obwohl der Latexpartikel selbst durch die vollständige Aminierung hoch geladen ist, resultiert aus der geringen Größe des Latexpartikels für das Trägermaterial eine geringe Kapazität von etwa $30 \mu\text{equiv g}^{-1}$. Der pellikulare Aufbau dieser Anionenaustauscher ist verantwortlich für die hohe chromatographische Effizienz. Dieser Umstand wurde von *Weiss*[1] untersucht. Die Selektivität von Latexionenaustauschern kann durch Variation der chemischen Eigenschaften der quartären

Tabelle 3.5: Strukturelle und technische Informationen erhältlicher pellikularer Ionenaustauscher.

Bezeichnung	Partikeldurchmesser / μm	Quervernetzungsgrad / %	Latexpartikelgröße / nm	Anwendung
IonPac AS4A-SC	13	0,5	160	Universelle Trennsäule
CarboPac PA1	10	5	350	Sulfide und Cyanide
IonPac AS7	10	5	350	Polyvalente Anionen
IonPac AS9-SC	13	20	110	Universelle Trennsäule speziell für Oxohalogenide
IonPac AS9-HC	9	15	90	Universelle Trennsäule mit hoher Kapazität
IonPac AS10	8,5	5	65	Hochkapazitative Trennsäule
IonPac AS11	13	6	85	Gradientenelutionstechniken
IonPac AS11-HC	9	6	70	Gradientenelutionstechniken mit hoher Kapazität
IonPac AS12A	9	0,2	140	Fluorid und Oxyhalogenide
IonPac AS16	9	1	200	polarisierbare Anionen
IonPac AS17	10,5	6	75	Gradientenelutionstechniken mit Standardanionen

Ammoniumgruppe beeinflusst werden. Weil der Latexpartikel separat synthetisiert werden kann, ist es möglich, für ein Trennproblem gezielt sowohl durch Variation des Amins als auch durch Einstellen des Quervernetzungsgrades herzustellen.

Pellikulare Latexionenaustauscher sind mit diversen Selektivitäten für konventionelle Ionenchromatographie erhältlich. Zusätzlich gibt es spezielle Säulen zur Trennung von Aminosäuren, Oligonukleotiden, Peptiden und Proteinen. Pellikulare Anionenaustauscher als Trägermaterialien auf Basis von Ethylvinylbenzol/Divinylbenzol als Trägermaterial sind zum Beispiel als IonPac AS4A-SC erwerbbar. Als Eluent kommt zur Trennung anorganischer Anionen ein Carbonat/Hydrogencarbonat-Eluent zum Einsatz. Bei diesem ist das Tailing von Bromid und Nitrat, bekannt von den ersten Generationen von Latexionenaustauschern, durch die starke Polarität der funktionellen Gruppen stark zurückgedrängt. Kompatibilität zu organischen Eluenten wird durch eine hohe Quervernetzung des Trägermaterials erreicht. Speziell das mikroporöse Ethylvinylbenzol/Divinylbenzol-Copolymer weist mit 55% Quervernetzung eine hohe Eluentkompatibilität auf. Obwohl in der Standardionenchromatographie wässrige Eluenten zum Einsatz kommen, eröffnen organische Eluenten die Möglichkeit, organische Verunreinigungen aus Matrices bei der Bestimmung anorganischer Anionen durch Spülen wieder von der Säule zu entfernen. Eine Zusammenfassung der erhältlichen Säulen dieses Typs ist in Tabelle 3.5 dargestellt.

Die CarboPac PA1, die eigentlich zur Bestimmung von Kohlenhydraten entwickelt wurde, besteht aus 10 μm Trägermaterial, auf das relativ große Latexpartikel gebunden sind. Durch ihre hohe Anionenaustauschkapazität ist diese Säule auch zur Trennung von Cyanid und Sulfat geeignet, da die stark alkalische Absorberlösung nach DIN38405 direkt injiziert werden kann. Konventionelle Anionenaustauscher, wie die AS4A-SC, würden komplett durch die Hydroxidkonzentration (1 mol L^{-1}) in diesem Medium überladen. Mit der PA1 kann dieses Problem in Kombination mit einem Hydroxid/Acetat-Eluenten umgangen werden.

Die AS7 wurde speziell für den Einsatz in der Analyse polyvalenter Anionen entwickelt. In der Vergangenheit konnten polyvalente Anionen nicht durch Ionenchromatographie getrennt werden. Dazu gehörten Aminopolycarboxyl- und Aminopolyphosphonsäure. Dies wurde dadurch erreicht, dass durch eine erhöhte Ladung die Retentionszeiten drastisch stiegen. So eluieren polyvalente Anionen als symmetrische Signale beim Einsatz stark saurer mobiler Phasen mit hoher Ionenstärke.

Durch Agglomeration von Latexpartikeln, die auf Acrylaten basieren, auf Ethylvinylbenzol/Divinylbenzol-Trägermaterial kann eine Trennung von Chlorat und Nitrat erreicht werden, was vorher mit konventionellen

Anionenaustauschern nicht möglich war. Das Selektivitätsproblem wurde durch die AS9-SC gelöst, die für den Einsatz zur Trennung von Chlorat und Nitrat entwickelt wurde. Mit ihrer Kapazität von 35 μequiv ist diese etwas reicher an Kapazität als die AS4A-SC. Die Latexpartikel wurden mit einem wenig polaren tertiären Amin funktionalisiert. Um eine optimale Auflösung zwischen Bromid, Nitrat und Chlorat zu erreichen, ist die Flussrate allerdings mit 1 ml min⁻¹ zu gering, sodass die Analysezeiten bis zu 20 Minuten betragen. Mit dieser stationären Phase sind Chlorit und Bromat so gut von Chlorid aufgelöst, dass eine quantitative Bestimmung niedriger Konzentrationen dieser neben relativ hohen Konzentration Chlorid möglich wird. Diesem analytischen Problem kommt immer mehr Relevanz zu, da Trinkwasser mit Chlordioxid oder Ozon sterilisiert wird. Eine wesentlich bessere Trennung zwischen Sulfit und Sulfat wird mit der AS9-SC im Vergleich zur AS4A erreicht. Auch große Konzentrationsunterschiede zwischen diesen Anionen verhindern nicht die quantitative Analyse. Verglichen mit einer konventionellen Säule, wie zum Beispiel der AS4A-SC, tolerieren Säulen auf Acrylat-Basis keine so großen pH-Bereiche. Allerdings zeigen Langzeittests im Bereich von pH 2–11 keine Schädigung des Säulenmaterials, dennoch sollte die Probe einen pH-Wert von 13 nicht überschreiten.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft der AS9-SC sind die relativ kurzen Retentionszeiten polarisierbarer Anionen, wie zum Beispiel Iodid, Thiocyanat und Thiosulfat, beim Einsatz von Mineralsäuren. Diese können innerhalb von 20 Minuten beim kombinierten Einsatz von Natriumcarbonat als Eluent getrennt werden. Obwohl der Retentionszeitunterschied zwischen nicht polarisierbaren und polarisierbaren Anionen sehr groß ist, zeigen letztere keinerlei Tailing.

Durch die Verwendung von makroporösem Trägermaterial mit einer Porengröße von 200 nm anstatt mikroporösen Materials können Latexpartikel auf Basis von Acrylat nach einer Sulfonierung des Trägermaterials auch in den Poren elektrostatisch gebunden werden. Dieses Verfahren bringt ein vollständig eluentkompatibles, pellikulares Trägermaterial hervor, das sich durch eine hohe Kapazität von 190 μequiv auszeichnet. Die Säulendimension beträgt hierbei 250x4 mm und wird als IonPac AS9-HC angeboten. Sowohl die AS9-HC als auch die AS9-SC sind geeignet zur Standardanalyse anorganischer Anionen und Oxohalogeniden in Trinkwasser und Grundwasser. Bedingt durch die höhere Kapazität der IonPac AS9-HC wird diese mit einem 9 mmol L⁻¹ Carbonat-Eluenten betrieben.

Im Vergleich zur AS9-SC zeigt die AS9-HC eine gesteigerte Auflösung zwischen Bromat und Chlorid, Chlorid und Nitrit, Chlorat und Nitrat. Die Auflösung des Totvolumensignals und Fluorids konnte verbessert werden. Dadurch dass die IonPac AS9-HC mit großen Injektionsmengen betrieben werden kann, eignet sich diese hervorragend zur Analyse von Bromat in Trinkwasser.

Makroporöses Material mit Porengrößen um 200 nm wurden zur isokratischen Analyse von Fluorid und organischen Säuren zusammen mit anderen anorganischen Anionen entwickelt. In der Vergangenheit war die zuverlässige Bestimmung von Fluorid eine der größten Herausforderungen der konventionellen Anionenaustauschchromatographie. Die 1992 eingeführte IonPac AS10 war die erste, auf pellikularem Trägermaterial basierende, chromatographische Säule, die die Analyse von Fluorid zuverlässig bewältigen konnte. Die AS10 besteht aus 8,5 μm Trägermaterial, das mit 65 nm Latexpartikeln aus Polyvinylbenzylchlorid besetzt ist. Diese Partikel wurden ebenfalls mit einem tertiären Amin funktionalisiert. Daraus resultiert eine Kapazität von 170 μequiv bei einer Säulendimension von 250x4 mm. Durch ihre hohe Ionenaustauschkapazität ist ein Eluent mit hoher Ionenstärke erforderlich. Hierfür eignet sich Natriumhydroxid besonders. Natriumhydroxid kann selbst in hohen Konzentrationen vom Suppressor noch supprimiert werden. Die Hintergrundleitfähigkeit liegt dabei bei etwa 1 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Trotz der hohen Ionenstärke des Eluenten wird Fluorid noch vom Totvolumensignal getrennt aufgelöst. Acetat allerdings, welches mit Fluorid auf konventionellen Anionenaustauschern koeluiert, wird nicht komplett vom Totvolumensignal getrennt aufgelöst. Dennoch kann man Acetat quantitativ bestimmen. Um Basislinien getrennte Signale zu erhalten, kann man Gradientenelution einsetzen. Die Ionenaustauscherfunktionen der AS10 sind sehr hydrophob, sodass Bromid und Nitrat stark retardiert werden. Da die AS10 für die Spurenanalyse in Halbleiterchemikalien, die eine große Ionenstärke besitzen, gedacht war, ist dies kein Nachteil.

Seit der Einführung der Gradientenelution 1987 wurden verschiedenste hydroxidselektive Anionenaustauscher entwickelt. Das Ziel einer solchen Gradientenelution ist es, möglichst viele, unterschiedlich lang retardier-

te Spezies innerhalb eines Analyseschrittes durch graduelle Steigerung der Ionenstärke der mobilen Phase zu analysieren. Der Einsatz des nachgeschalteten Suppressors mit Leitfähigkeitsdetektion benötigt aber Natriumhydroxid-Eluenten zur erfolgreichen Durchführung einer solchen Analyse. Dadurch, dass das Hydroxidion ein einfach geladenes Anion mit schwacher Elutionskraft ist, mussten die im Gleichgewicht stehenden funktionellen Gruppen und Säulendimensionen angepasst werden. Daher wurde versucht, funktionelle Gruppen einzusetzen, die eine höhere Affinität zu Hydroxid aufweisen, um selbst polyvalente Anionen mit weitaus schwächeren Natriumhydroxid-Konzentrationen zu eluieren.

Dies gelang zuerst mit der Entwicklung der IonPac AS11. Die Partikelgrößen der Latices wurde auf 85 nm erhöht. Daraus resultierte eine Kapazität von 45 μequiv . Um die Kompatibilität der Eluenten zu gewährleisten, wurde auch hier ein hochquervernetztes Ethylvinylbenzol/Divinylbenzol-Copolymer eingesetzt. Die AS11 zeigt bei 2 ml min⁻¹ einen akzeptablen Staudruck. Dies wird durch 13 μm Partikel erreicht.

Die Affinität der Hydroxidionen gegenüber der stationären Phase wird bestimmt über den Grad der Hydratation der tertiären Ammoniumfunktionen. Dieser wiederum hängt von der Anzahl der Hydroxidgruppen am Amin sowie deren Abstand zum Stickstoffzentrum ab. Mit einer steigenden Anzahl und einem verringerten Abstand wird die Region um die Ammoniumfunktion stärker hydratisiert und dadurch selektiver für das Hydroxidion. Dadurch, dass Hydroxidionen selbst stark hydratisiert sind, befinden sie sich bevorzugt auch in der Region der Hydrathülle der Ammoniumfunktion. Zusammenfassend kann gesagt werden: Je stärker die Hydratation der Ammoniumgruppe ist, desto stärker ist auch die Wechselwirkung des Hydroxidions mit dieser und desto stärker ist auch deren Elutionskraft.

Durch die Kompatibilität zu verschiedensten Eluenten kann die Selektivität der IonPac AS11 durch organische Zusätze zu dem Eluenten variiert werden. Beim Einsatz von rein wässrigen Natriumhydroxid-Eluenten ist die Trennung von Succinat/Malat, Malonat/Tartrat und Fumarat/Sulfat nicht möglich. Basislinien getrennte Signale können bei diesen Anionen nur durch den Zusatz von 10% (v/v) Methanol zur mobilen Phase erreicht werden. Das führt zu einer verkürzten Retentionszeit für die mehr oberflächenaktiven Substanzen. Die Retention der polarisierbaren Anionen, welche durch Ionenaustausch und Adsorption retardiert werden, kann auch signifikant durch organische Zusätze reduziert werden. Eine isokratische Trennung von Iodid, Thiocyanat und Thiosulfat zusammen mit den fünf wichtigsten Anionen der Mineralsäuren können mit einer Mischung aus Natriumhydroxid und Methanol als Eluenten getrennt werden.

Wie die IonPac AS9-HC ist auch die AS11 als hochkapazitive Säule erhältlich. Diese ist unter der Bezeichnung IonPac AS11-HC erhältlich. Ihr Trägermaterial ist identisch mit dem der IonPac AS9-HC. Die relativ hohe Kapazität der AS11-HC mit 290 μequiv bei 250x4 mm Säulendimension erlaubt nicht nur die Injektion größerer Probenmengen, die normalerweise zu Überladungserscheinungen und Signalverbreiterung führen, sondern auch die isokratische Trennung von sieben Standardanionen mit 30 mmol L⁻¹ Natriumhydroxid. Bromid und Nitrat werden stärker retadiert als Sulfat unter diesen Konditionen, was auf die Hydrophobizität der Austauschfunktionen zurückgeführt werden kann. Normalerweise wird die IonPac AS11-HC allerdings in Kombination mit Gradientenelution und Natriumhydroxid als Eluent eingesetzt. So können monovalente organische Säuren wie Lactat, Acetat und Propionat gut aufgelöst werden. Allerdings ist die Säulentemperatur von entscheidender Bedeutung bei diesen Trennungen. Wie bei der AS11 kann die Selektivität der AS11-HC durch organische Zusätze des Eluenten variiert werden, was in einer besseren Auflösung der Anionen organischer Säuren resultiert. Optimale Auflösung wird mit einer kombinierten Gradienteneluenten aus Natriumhydroxid und Methanol erreicht, wobei der Methanolanteil zum Ende der Trennung erhöht wird.

Die IonPac AS12A wurde zur simultanen Bestimmung von Fluorid und Salzen von Mineralsäuren entwickelt. Durch die hohe Hydratation von Fluorid kann es nur durch eine stark wasserhaltige stationäre Phase vom Totvolumensignal getrennt werden. Um dies zu erreichen, müssen die quartären Ammoniumgruppen sehr hydrophil sein. Dies kann bei pellikularen Latexionenaustauschern nur dadurch erreichen werden, dass der Quervernetzungsgrad der Latexpartikel sehr gering ist. Diese Anforderung an den Latexpartikel steht im Gegensatz zu der erzielten Ionenaustauschkapazität, welche invers proportional zum Wassergehalt der stationären Phase bei diesem pellikularen Typ ist. Wird angenommen, dass der Wassergehalt des Latexpolymers als Verdünner

agiert, sollte die Kapazität mit steigendem Wassergehalt abnehmen. Der einzige Weg, diesen Vorgang zu kompensieren, ist die Anpassung des makroporösen Trägermaterials, das speziell für die IonPac AS10 entwickelt wurde. Um das Fluoridsignal vom Totvolumensignal aufzulösen, hat der Latexpartikel der AS12A auf Basis von Vinylbenzylchlorid einen Quervernetzungsgrad von 0,15%. Um dennoch eine hohe Eluentkompatibilität zu erreichen, werden diese Partikel auf hochquervernetztes Ethylvinylbenzol/Divinylbenzol-Trägermaterial agglomeriert. Dieses besitzt eine Größe von 9 μm , mit einer durchschnittlichen Porengröße von 200 nm, was mit der AS10 identisch ist. Die spezifische Oberfläche beträgt 15 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Die Oberflächensulfonierung wurde auf Vollständigkeit optimiert, um die Anzahl der adsorptiven Stellen möglichst gering zu halten. Dies verhindert bei Bromid und Nitrat effektiv sekundäre Wechselwirkungen. Die Anionenaustauschkapazität dieses Materials ist doppelt so hoch als bei der AS3A-SC, was erstaunlich für den hohen Wassergehalt des Latexpartikels ist. Als Eluent kommt Carbonat/Hydrogencarbonat wie bei allen konventionellen Anionenaustauschern zum Einsatz, was eine schnelle und isokratische Trennung anorganischer Anionen erlaubt. So ist Fluorid gut aufgelöst vom Totvolumensignal und erlaubt eine Trennung der Standardanionen und Oxyhalogenide innerhalb von 15 Minuten. Flussrate und Eluentzusammensetzungen wurde speziell für maximale Selektivität zwischen allen Analyten entwickelt. Überraschend ist hierbei die Auflösung zwischen Nitrit und Chlorid, die sonst von keinem pellikularen Latexionenaustauscher erreicht wird. Daher können hohe Konzentrationen von oder große Konzentrationsunterschiede zwischen Chlorid und Nitrit injiziert und quantifiziert werden. Bisher war dieses Problem Applikationen mit UV-Detektoren vorbehalten. Im Vergleich zur IonPac AS9-SC ist die Auflösung zwischen Fluorid, Bromat und Chlorid stark verbessert. Selbst Acetat, welches bei der IonPac AS9-SC mit Fluorid koeluiert, kann auf der IonPac AS-12A von Fluorid unter Standardbedingungen getrennt aufgelöst werden. Dennoch ist keine Basislinien getrennte Auflösung möglich. Der einzige Nachteil der AS12A ist das Retentionsverhalten der leicht polarisierbaren Anionen Iodid, Thiocyanat und Thiosulfat, im Vergleich zu den Trägermaterialien auf Methacrylatbasis. Diese werden so stark retardiert, dass sie nur getrennt von den Salzen der Mineralsäuren aufgelöst werden können.

Das Trägermaterial der IonPac AS16, welches zur Analyse der polarisierbaren Anionen wie Iodid, Thiocyanat, Thiosulfat und Perchlorat entwickelt wurde, basiert ebenfalls auf makroporösen Ethylvinylbenzol/Divinylbenzol. Dieses hat einen Partikeldurchmesser von 9 μm und 55% Quervernetzungsgrad. Um sekundäre Wechselwirkungen zwischen den polarisierbaren Anionen und dem Trägermaterial zu verhindern, tragen die Latexpartikel hydrophile Anionenaustauscherfunktionen. Der Quervernetzungsgrad beträgt 1 % bei einer Partikelgröße von 80 nm. Die IonPac AS16 wurde zur Trennung polarisierbare Anionen unter isokratischen Bedingungen mittels Hydroxideluenten optimiert. Sie besitzt mit 170 $\mu\text{equiv Säule}^{-1}$ eine hohe Kapazität, welche ein Probenvolumen von bis zu 2 ml erlaubt. Um eine optimale Signalsymmetrie zu erlangen, ist eine Säulentemperatur von 303 K erforderlich. Bei dieser Temperatur eluiert selbst Perchlorat, welches eine extrem große Affinität zum Trägermaterial besitzt, als perfekt symmetrisches Signal. Bei Anwendung einer möglichen Gradientenelution können neben den polarisierbaren Anionen auch anorganische und organische Salze simultan getrennt werden. Die einzige Ausnahme hierbei sind Bromid und Nitrat, welche wegen der Hydrophilität des Trägermaterials nicht getrennt werden können. Ein wichtiges Anwendungsgebiet dieses Trägermaterials aus eben genannten Gründen stellt die Analyse von Polyphosphaten dar. Diese können mit dieser Säule noch bis P_{20} bei Anwendung eines Hydroxideluenten getrennt werden.

Die IonPac AS17 wurde zur schnellen Analyse anorganischer Ionen in Trinkwasser, Abwasser und Bodenaufschlüssen unter Gradientenelution entwickelt. Diese Säule stellt das Analogon zur IonPac AS14 dar, die mit einem Carbonat/Hydrogencarbonat-Eluenten unter isokratischen Bedingungen betrieben wird. Die IonPac AS17 ist aus einem mikroporösen Ethylvinylbenzol/Divinylbenzol-Copolymer aufgebaut, dessen Trägermaterial 10,5 μm groß ist und einen Quernetzungsgrad von 55% besitzt. Die Latexpartikel dieses pellikularen Anionenaustauschers sind 75 nm groß, besitzen 6% Quervernetzungsgrad und eine stark hydrophile Anionenaustauscherfunktion. Eine spezielle Charakteristik der IonPac AS17 ist die hohe Auflösung zwischen Totvolumensignal und Fluorid. Dies erlaubt die Quantifizierung von Fluorid bei sehr kleinen Konzentrationen. Salze kurzer organischer Säuren, Formiat, Acetat und Propionat, werden ebenfalls aufgelöst und eluieren nach Fluorid. Die Austauschkapazität dieser Säule in den Säulendimensionen 250x4 mm beträgt 30 $\mu\text{equiv Säule}^{-1}$, was vergleichbar mit der der IonPac AS4A-SC ist. Anorganische Anionen werden auf dieser Säule mit einem Hy-

Tabelle 3.6: Strukturelle und technische Informationen erhältlicher Ionenaustauscher auf Silikat-Basis.

Bezeichnung	Vydac 302 IC 4,6	Vydac 300 IC 405	Wescan 269-001	Nucleosil 10 Anion	TSK Gel IC-SW
Dimension / mm	50x4,6	250x4,6	250x4,6	250x4	50x4,6
Hersteller	Separations Groups	Separations Groups	Wescan	Macherey & Nagel	Toyo Soda
Kapazität / mequiv	0,1	0,1	0,08	0,06	0,4
Partikeldurch- messer / μm	10	15	13	10	5
Typ	Partikel mit quartären Am- moniumgruppen	Partikel mit quartären Am- moniumgruppen	Partikel mit quartären Am- moniumgruppen	Partikel aminiert mit Trimethyl- amin	Partikel aminiert mit Ethyl-di- methylamin

droxideluenten in weniger als acht Minuten getrennt. Inklusive der Reequilibrierungszeit werden weniger als zehn Minuten von Injektion zu Injektion benötigt.

3.1.5 Anionenaustauscher auf Silikat-Basis

Im Gegensatz zu den organischen Trägermaterialien besitzen die Trägermaterialien auf Silikatbasis höhere Trennleistungen und größere mechanische Stabilität. Im Allgemeinen wird kein Quellen oder Zusammenschrumpfen dieser Materialien beobachtet, selbst dann nicht, wenn die Ionenstärke verändert wird oder organische Zusätze im Eluenten benutzt werden. Eine Säulentemperatur von 353 K hat ebenfalls keinen Einfluss auf solche Phasen. Obwohl die chromatographische Effizienz dieser stationären Phasen mit 20000 theoretischen Böden sehr groß ist, können sie trotzdem nur in einem pH-Bereich von 2–8 eingesetzt werden. Das beschränkt den Einsatz der Eluenten und der Analyten, die analysiert werden können. Einen Überblick über diesen Säulentyp wird in Tabelle 3.6 gegeben.

Im Allgemeinen werden Trägermaterialien auf Silikabasis nach ihrer Partikelgröße eingestuft. Bevorzugt werden komplett poröse Materialien mit einer kleinen Partikelgröße von 3–10 μm , welche mikropartikuläre Phasen genannt werden. Es werden Ionenaustauschkapazitäten von 100–300 $\mu\text{equiv g}^{-1}$ erreicht. Die Funktionalisierung verläuft über quartäre Ammoniumgruppen, die über freie Silanolgruppen durch geeignete Chlorosilane eingeführt werden. Pellikuläre Anionenaustauscher dieses Typs bestehen aus wesentlich größeren Partikeln mit einem Durchmesser von 25–40 μm . Ihre Oberfläche ist mit Polymer beschichtet, wie zum Beispiel Laurylmethacrylat (Zipax SAX), welches die Austauscherfunktion trägt. Dabei wird die Dicke des Films so dünn wie möglich gewählt. Typische Filmdicken liegen im Bereich von 1–3 μm . Dies verhindert Signalverbreiterung durch die stationäre Phase. Die Anionenaustauschkapazität dieser pellikulären Trägermaterialien beträgt etwa 10 $\mu\text{equiv g}^{-1}$.

Auf Silikaten basierende Austauschermaterialien werden von Wescan, Separation Group, Toyo Soda und Macherey & Nagel angeboten. Die Ionenaustauscher von Wescan basieren auf makroporösen Silikatsubstraten mit einer Porengröße von 30 nm. Eine wichtige Eigenschaft dieses Materials ist der große Retentionszeitunterschied zwischen mono- und polyvalenten Anionen. Das negative Signal, welches üblicherweise im Chromatogramm nach etwa 20 Minuten zu sehen ist, wird Systemsignal genannt. Das Signal ist unvermeidbar beim Einsatz von organischen Säuren wie Phthalat. Eine neuartige stationäre Phase dieses Herstellers ist unter dem Handelsnamen Vydac 300 IC 405 erhältlich. Es besteht aus sphärischen Silikatpartikeln, die mit Polymer beschichtet sind, um die pH-Stabilität zu verbessern. Nach den Spezifikationen des Herstellers darf der Eluent im Bereich pH 2–10 liegen. Die Standardbedingungen für eine chromatographische Analyse werden mit *o*-Phthalsäure erreicht.

Im Allgemeinen hängt die Selektivität eines zu trennenden Systems, das mit Leitfähigkeitsdetektion ohne Suppressor arbeitet, stark von dem verwendeten Eluenten ab. Beim Einsatz der TSK GEL IC-SW von Toyo Soda als stationäre Phase und einem Eluenten aus 1 mmol L^{-1} Essigsäure können Chlorat und Nitrat getrennt aufgelöst werden. Im Vergleich dazu kann eine analoge Trennung auf einer auf Polymerträgermaterial basierenden, pellikularen Trennsäule wie der IonPac AS4A-SC, mit alkalischen Eluenten nicht erreicht werden. Neuartige pellikulare Anionenaustauscher wie die IonPac AS9-HC und AS12A hingegen überwinden diese Grenze. Zusätzlich muss bedacht werden, dass unter Standardbedingungen auf der TSK Gel nur monovalente Anionen innerhalb akzeptabler Zeit getrennt werden können.

3.1.6 Kronenether-Phasen

Anorganische und organische Ionen können auch an quervernetzten Polymeren, die mit cyclischen Polyethern funktionalisiert sind, getrennt werden[46]. Makrozyklische Liganden zeichnen sich durch ein zyklisches Kohlenstoffgerüst, welches Heteroatome wie Sauerstoff enthält, aus. Dieses hat eine elektronenreiche Umgebung für Kationen, die gegebenenfalls in dieses Kohlenstoffgerüst eindringen können und stabile Komplexe formen. In einem geringfügig dielektrischen Medium behalten positiv geladene makrozyklische Komplexe durch Anlagerung negativ geladener Ionen Neutralität bei. Daher ist in makrozyklischen Umkehrphasenchromatographiesystemen das Anion im Gleichgewicht mit dem kationischen Komplex. Die Retentionsreihenfolge der Anionen in Gegenwart eines Kations ist nicht abhängig von der Art des Makrozyklus. Diese ist daher $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-}$. Die Selektivität unterscheidet sich von den üblichen Anionenaustauschern. Dort werden üblicherweise polyvalente Anionen stärker retardiert. Kationen in makrozyklischen Säulen, die eine größere Retention bei Anionen hervorrufen, retardieren auch die Begleiter dieser Anionen stärker. Zum Beispiel bei 18-Krone-6-basierenden Trägermaterialien, die am besten charakterisiert sind und die weiteste Anwendung finden, zeigen mit Mischungen aus Kaliumsalzen eine gesteigerte Auflösung der Anionen im Gegensatz zu den Natriumsalzen. Schwierigkeiten entstehen in solchen Fällen, wenn Salze mehrerer Kationenarten vorhanden sind, wobei mehr als ein Signal pro Anion im Chromatogramm erscheint.

Kronenether können in der Anionenchromatographie entweder durch die stationäre Phase, aber auch durch die mobile Phase eingeführt werden[47]. Beim Einsatz in der mobilen Phase können einfache anorganische Anionen voneinander getrennt werden. Allerdings ist der Einsatz von Kronenether durch ihre Löslichkeit beschränkt. Zudem sind Kronenether relativ teuer, sodass die Anwendung in größeren Konzentrationen unökonomisch ist.

Daher ergeben sich drei Wege zur Einführung von Kronenether in die stationäre Phase. Entweder durch Adsorption der Kronenether auf einem festen Trägermaterial, durch Polymerisation dieser, um ein Trägermaterial herzustellen, oder durch kovalente Bindungen auf die Oberfläche eines Trägermaterials, das auf Polymeren oder Silikaten basieren kann.

Erste Arbeiten auf dem Gebiet der Adsorption von Kronenethern auf chemisch gebundene *Reversed Phase*-Materialien und PS/DVB-Polymere wurden von Kimura[48] durchgeführt. Zum Einsatz kamen Dodecyl-substituierte Kronenether, wie 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6, die sich durch ihre hydrophobe Umgebung auszeichnen und somit zu Adhäsion mit dem Trägermaterial neigen. Die Kapazität des Anionenaustauschers kann dabei durch die Menge des zugegebenen Kronenethers kontrolliert eingestellt werden. Stationäre Phasen diese Typs sind nur über einen längeren Zeitraum stabil, wenn ein rein wässriger Eluent zum Einsatz kommt. Falls der Eluent mehr als 40% w/w organische Zusätze beinhaltet, wird die Kronenetherfunktion schnell vom Trägermaterial eluiert.

Polymere aus Kronenether wurden von Blasius[49, 50] auf ihre Anwendbarkeit als Anionenaustauscher hin untersucht. Die Eigenschaften dieses Materials in Bezug auf chemische und thermische Stabilität sind kompatibel mit einer breiten Reihe Eluenten. Sie sind zudem von hoher Kapazität. Daher können Anionen mit rein organischen Eluenten voneinander getrennt werden. Weil die Stabilität der Kationen-Kronenether vom Typ des Solventen abhängig ist, kann der Anteil des organischen Zusatzes genutzt werden, um die Elutionsparameter zu optimieren.

Polymere Kronenetherphasen sind mechanisch instabil und werden daher mit kleinen Flussraten von 0,05–0,1 ml min⁻¹ eingesetzt. Daraus resultiert eine lange Analysezeit. Die relativ geringe chromatographische Effizienz der polymeren Kronenetherphasen ist typisch und nicht zeitgemäß. Dieses Problem kann dadurch gelöst werden, dass Kronenetherpolymere auf der Oberfläche von Trägermaterialien immobilisiert werden. Dabei kommen hauptsächlich modifizierte und nicht modifizierte Trägermaterialien auf Silikatbasis zum Einsatz.

Effiziente Trennungen werden mit Tetradecyl-substituierten Materialien erreicht, die auf 18-Krone-6 Materialien basieren. Bei diesen ist der Ionenaustausch der dominante Prozess[51]. Beim Einsatz zweier dieser chromatographischen Säulen in Reihe können 14 verschiedene organische und anorganische Anionen voneinander getrennt werden. Zur Trennung wird eine Mischung aus Kaliumhydroxid und Acetonitril als Eluent verwendet. Der Einsatz von zwei chromatographischen Säulen in Reihe ist notwendig zum Erlangen der notwendigen Kapazität, um eine ausreichende Trennung aller Analyten zu erreichen. Dies geht zu Lasten der Analysezeit, die 40 Minuten überschreitet.

Makrozyklen können aber auch für einen reinen Ionenaustausch anstatt einen Ligandenaustausch eingesetzt werden. Diese Art von Trennung wurde durch den Einsatz einer mobilen Phase aus Hydroxid eines Kations erreicht, das von den Makrozyklen retardiert wurde. Weil Kationen der mobilen Phase Komplexe mit der stationären Phase eingehen, werden Anionenaustauscherfunktionen im Gleichgewicht mit freien Eluentkationen der mobilen Phase gebildet. Die zu analysierenden Anionen werden von Hydroxid-Ionen eluiert, welche anschließend, wie in der üblichen Chromatographie, chemisch suppressiert werden können. Die Art des Kations in der mobilen Phase hat großen Einfluss auf die Kapazität der Säule unter diesen Bedingungen. Der Wechsel von Kaliumhydroxid zu Natriumhydroxid innerhalb einer Analyse führt zu signifikant geringeren Retentionszeiten. Gegenwärtig wird dieser Typ der Gradientenelution häufig für effiziente Trennungen von Anionen auf verschiedensten Kronenetherphasen eingesetzt.

Kapazitätsgradientenelution wird ebenfalls für Trägermaterialien auf Kryptandenbasis angewendet. Kryptanden besitzen in ihrer dreidimensionalen Struktur Hohlräume für Kationen. Weil Kryptanden üblicherweise neutrale Moleküle sind, können Anionenaustauscher dann aus ihnen hergestellt werden, wenn ein geladenes Kation ihrem Hohlraum beherbergt. Diese dienen dann als Anionenaustauscher. Parallel zu allen Anionenaustauschern befinden sich immer Anionen in der Umgebung des Kryptanden, um Neutralität dieser Spezies zu wahren. Weil Kryptanden meist hydrophob sind und ihre Umgebung ebenfalls hydrophob ist, werden polarisierbare Anionen besonders stark retardiert.

1994 entwickelten *Lamb*[52] eine Reihe von Anionenaustauschern auf Kryptandenbasis. Dies wurde durch Aufbringen von Decyl-2.2.2 (D222) auf ein Polystyrolträgermaterial erreicht. Die Synthese dieser Säule wurde mit einem Slurry von D222 und Trägermaterial in einem Methanol/Wasser-Gemisch 60:40 v/v durchgeführt. Anschließend wurde das Methanol entfernt. Das so hergestellte Material wurde zu chromatographischen Säulen konfektioniert. Dennoch ergeben sich einige Probleme mit dieser Art von Säulen, wie z.B. Säulenbluten durch langsame Elution des Makrozyklus, welches in einem Verlust der Kapazität erkennbar ist, Inkompatibilität zu organischen Solventien, die einen starken Verlust der Kapazität bedingen und geringe Effizienz dieses Typs von Säule. Die genannten Probleme wurden von *Woodruff*[53] behoben. Diesen gelang die Synthese eines Kryptanden-2.2.2-Monomer. Der daraus hergestellte Anionenaustauscher wurde kürzlich unter dem Handelsnamen IonPac Cryptand A1 vorgestellt. Die Säulendimension beträgt 150x3 mm mit einer Anionenaustauschkapazität von 110 μ equiv. Das Trägermaterial besteht aus Kryptand-2.2.2-Polymeren, die auf 5 μ m-PS/DVB-Trägermaterial kovalent gebunden sind.

Kryptant-2.2.2 besitzt eine höhere Affinität zu Metall-Ionen als ähnliche 18-Krone-6-Materialien. Daher sind Trägermaterialien auf Kryptanden-Basis von höherer Kapazität als Kronenethermaterialien durch die größere Stabilität der Kationenkomplexe. Der Effekt der Kationen des Eluenten auf die Trennsäule kann durch Anwendung von Eluenten, bestehend aus unterschiedlichen Alkalihydroxiden, veranschaulicht werden. Mit Alkalihydroxideluenten können exzellente Trennungen erreicht werden. Dabei erzielen Kalium-, Natrium- und Lithium-Hydroxideluenten einzigartige Kapazitäten dieses Säulentyps. Während Kaliumhydroxid für hochkapazitative Trennprobleme zur Anwendung kommt, ist eine ausreichende Trennung der Standardanionen mit Natriumhydroxid möglich.

Durch Skalierung der Trägermaterialpartikel auf 5 μm und der Säulendimension auf 150x3 mm kann die Eluentkonzentration signifikant verringert werden. Dennoch werden multivalente Anionen unter isokratischen Bedingungen wie Sulfat und Orthophosphat stark retardiert. Eine Basislinien getrennte Auflösung der Trennung aller Anionen wird durch Anwendung eines Kapazitätsgradienten bewirkt. Dieses wird durch Variation der Kationenkomponente des Eluenten erreicht und kurz nach der Injektion angewendet.

Der größte Vorteil der Kapazitätsgradienten eines auf Kryptanden basierenden Anionenaustauschers ist die Möglichkeit, nicht polarisierbare und polarisierbare Anionen innerhalb eines Analyselaufes zu trennen. Dieses Problem ist kaum mit pellicularen oder beschichteten Trägermaterialien zu lösen. Selbst das stark polarisierbare Perchlorat eluiert sehr schnell, ohne dabei einen Verlust der Auflösung zwischen den restlichen Anionen in Kauf nehmen zu müssen.

3.1.7 Monolithische Trägermaterialien

Monolithische Materialien mit großer Oberfläche haben Vielzahl von Anwendungen in Industrie und Umwelttechnik gefunden. Sie sind unter anderem keramische Träger für Hochtemperatur-Fest-Gas-Phasen-Katalyse, wie zum Beispiel in der Automobilindustrie als Abgasreinigung, oder für industrielle Gaspurifikation. Durch die reduzierte dynamische Viskosität von Gasen bei erhöhten Temperaturen haben Fest-Phasen-Katalysatoren für Gasreaktionen üblicherweise ein hochgeordnetes mikroporöses Material mit unimodaler Größenverteilung. Im Gegensatz dazu besitzen stationäre Phasen der Flüssigchromatographie vornehmlich eine Porenstruktur aus Makro- und Mesoporen. Die Makroporen dienen dabei zum konvektiven Massentransport der mobilen Phase durch die Säule, wobei die Mesoporen zum Stofftransport in das Trägermaterial selbst dienen. Diese besitzen weitere Porenstrukturen. Dadurch erreicht man eine große Oberfläche, die über diffusionsbegrenzten Massentransfer zugänglich ist. Um die Einschränkungen einer dichten Kugelpackung kommerzieller Säulen zu umgehen, stellen Monolithe eine einzigartige Möglichkeit dar, gezielt die Größe der Makroporen als auch die der Mikroporen über die gesamte Länge der Säule einzustellen. Monolithische Phasen können in zwei große Hauptgebiete eingeteilt werden: Monolithe auf Silika-[54, 55, 56] oder organischer Polymerbasis[57, 58, 59].

Die makroskopischen Unterschiede zwischen den beiden Arten von Monolithen lassen sich durch Rasterelektronenmikroskopie deutlich machen. Die stationäre Phase organischer Monolithe ähnelt mehr oder minder einer losen Packung sphärischer oder beinahe sphärischer Partikel (Mikroglobulen) mit einer breiten Größenverteilung. Hingegen besitzen die Monolithen auf Silikatbasis eine mehr fraktale Morphologie mit einem größeren interstrukturellen Volumen. Die Unterschiede können auch mit Messungen der Porengrößenverteilung bestätigt werden. Allerdings sagen diese Messungen nichts über die Interkonnektivität der Phasen aus. Diese Messungen lassen Rückschlüsse auf die Synthese der Monolithen zu. So sind Monolithe auf Basis von organischen Polymeren meist durch thermisch initiierte, radikalische Polymerisationen entstanden. Die Synthese wird in Gegenwart von Porogenen durchgeführt, welche zu einer Phasentrennung und somit zu interstrukturellen Makroporen führt[60]. Die Reaktionstemperatur und die Zusammensetzung der Mischung der Porogene bestimmt sowohl die Art der Makroporen als auch die Größe der Mikroporen. Zusammen bestimmen beide Parameter die Entwicklung der Mikroporen der Mikroglöbule und somit die Morphologie der stationären Phase. So entsteht ein ausreichend großes Skelett mit beinahe unimodaler Porengrößenverteilung[61].

Im Gegensatz dazu werden Monolithe auf Silikatbasis über ein Zweischnitt-Sol-Gel-Prozess hergestellt, der von einem spinodalen Phasenübergangsprozess überlagert wird[62]. Dieser bestimmt die Größe der Domänen und den Durchmesser der Makroporen. Diesem folgt ein Lösungsmittelaustausch, der das strukturelle Skelett des Monolithes auswäscht und somit interstrukturelle Mesoporen generiert[63, 64]. Daraus folgt direkt, dass die resultierende Porengröße eine bimodale Verteilung besitzen muss.

Bis heute erlaubt nur der Einsatz von Silikaten als Basis für Monolithen zum Einsatz in der Chromatographie ein hierarchisch strukturiertes Porenvolumen und die diskrete Einstellbarkeit jeder einzelnen Porenstruktur. Dies ist in der unterschiedlichen Prozessführung der beiden Herstellungsarten begründet.

So ergeben sich für die beiden verschiedenen Arten von Monolithen geteilte Aufgabengebiete. Organische Monolithe finden hauptsächlich Anwendung in der Trennung von Makromolekülen wie Proteine und Plasmid-DNA[65, 66, 67, 68], während Monolithe auf Silikat-Basis sich eher zur Trennung von mittel- bis niedrigmolekularen Verbindungen eignen[69, 70].

Monolithe, auch kontinuierliche stationäre Phasen genannt, können im Vergleich zu kommerziellen Säulen in jeder gewünschten Dimension, stabförmig oder als Fläche, hergestellt werden, sofern es sich dabei um Monolithe auf Basis von organischen Polymeren handelt. Bei Monolithen auf Basis von Silikaten muss der Säulenkörper an die stationäre Phase angepasst werden, da diese Materialien einer gewissen Syneresis unterliegen. Eine gemeinsame Beschränkung beider Arten von Monolithen ist die Konfektionierung der Säule, da diese Materialien nicht unter Hochdruck in einen Säulenkörper gepackt werden können[71]. So muss eine Verbindung mit der Oberfläche des Säulenmaterials gewährleistet sein. Diese Schwierigkeit beschränkt gegenwärtig den maximalen Betriebsdruck auf 5 MPa bei polymeren Phasen und bis zu 20 MPa bei stationären Phasen auf Silikatisbasis. Ein weiterer Nachteil kontinuierlicher Phasen ist die Aufbringung des Probenvolumens. Dieses Problem ist besonders bei hochpermeablen monolithischen Strukturen ausgeprägt. Da dort keinerlei Staudruck zu erwarten ist, ist die homogene radiale Diffusion stark gehindert. Eine weitere Beschränkung der organischen Polymerphasen, die aber auch auf andere Säulentypen zutrifft, ist die Verwendung organischer Zusätze zum Eluenten. Organische Zusätze führen zum Aufquellen der Skelettstruktur.

3.1.8 Kapillarsäulen

Gegenwärtig sind Säulen für den Einsatz in der Ionenchromatographie kommerziell nicht in Kapillardimensionen erhältlich. Die Forschung auf diesem Gebiet läuft allerdings schon seit den frühen Jahren der Entwicklung der Ionenchromatographie. In der Literatur finden sich unzählige Publikationen aus den 70er Jahren auf dem Gebiet der Miniaturisierung der Ionenchromatographie[72, 73]. 1983 erschienen die ersten Publikationen über den Einsatz der Suppressortechnik im Kapillarmassstab[74]. Durch theoretische, aber auch praktische Limitierungen hat es die Kapillarienchromatographie bisher noch nicht aus dem Forschungsstadium hinaus geschafft[75].

Unter Kapillarsäulen versteht man solche Säulen, die einen Innendurchmesser von weniger als 1 mm besitzen. Dabei differenziert man in gepackte, beschichtete (OT, engl. *open tubular*) und monolithische Kapillarsäulen[76, 77].

Gepackte Kapillarsäulen besitzen Analogien zu den üblichen Säulen für die Ionenchromatographie. Diese werden typischerweise durch dieselben Packungsmethoden konfektioniert. Dabei wird der Packslurry durch eine Kapillare gefördert, auf deren Ausgang eine Fritte sitzt, die das Packungsmaterial zurückhält. Gepackte Kapillarsäulen werden typischerweise unter Druck mit Partikeln, die kleiner als 15 μm sind, gepackt. Eine andere Herstellungsmethode ist das Ziehen von solchen Kapillarsäulen aus Quarzglasstäben. Diese Methode hat sich in der Vergangenheit nie durchgesetzt, da es unwahrscheinlich ist, dass das Säulenmaterial die benötigte Temperaturbeständigkeit aufweist.

Beschichtete Kapillarsäulen sind üblicherweise aus Quarzglas hergestellt. Sie besitzen einen Innendurchmesser von $< 100 \mu\text{m}$. Neuere Ansätze gehen dahin, den Innendurchmesser noch einmal um eine Größenordnung zu reduzieren[78, 79]. Dabei ist die Herstellung einfacher, als der Betrieb. Die Schwierigkeit liegt darin, konstante, sehr geringe Flussraten aufrecht zu erhalten, sehr geringe Mengen zu detektieren und Injektionsventile zu entwickeln, die die benötigten geringen Mengen überhaupt injizieren können. Die stationäre Phase bei dieser Art von Säulen ist dabei an die Kapillarwand gebunden. Dies erfolgt entweder elektrostatisch oder kovalent. Es ist auch möglich, die Kapillarwände mit einer Polymerschicht zu beschichten. Dies hat den Vorteil, dass die Kapazität solcher Säulen höher liegt und gleichzeitig der Massentransfer noch innerhalb akzeptabler Grenzen liegt, limitiert durch eine geringe Dicke des Polymerfilms[80]. Die Effizienz solcher Säulen liegt dabei in Bereichen, die in der konventionellen Ionenchromatographie nie erreicht wurden. So besitzen solche Systeme Trennleistung von über einer Million theoretischer Böden pro Meter. Während viele ionische Analyten klein sind und somit einen relativ hohen Diffusionskoeffizienten aufweisen, kann die Ionenaustauschkinetik gelegentlich bei nicht ionischen Adsorptions/Desorptions-Gleichgewichten problematisch sein.

Tabelle 3.7: Klassifizierung von Porosität verschiedener sphärischer Trägermaterialien.

Art der Porosität	mittlerer Porendurchmesser / nm	spezifische Oberfläche / m ² g ⁻¹
Mikro	< 2	50–500
Meso	2–50	10–500
Makro	> 50	25–800
Gelporosität	-	-

Monolithische Phasen bestehen aus einem starren Gerüst aus Polymeren. Die Polymerisation dieser monolithischen Phasen wird innerhalb einer Kapillare thermisch initialisiert. In manchen Fällen ist auch eine photo-initiierte Polymerisation möglich. Dabei kommen Monomere zum Einsatz, die die zum Austausch benötigte funktionelle Gruppe tragen. Für Silikagel basierte monolithische Kapillaren kommt ein Sol-Gel-Prozess zur Herstellung dieser Phasen in Frage. Im Vergleich zu gepackten Säulen besitzen diese in etwa dieselbe chromatographische Effizienz, aber geringere mechanische Stabilität gegenüber höheren Flussraten.

Während einige Publikationen auf dem Gebiet der gepackten Kapillarsäulen existieren und einige wenige auf dem Gebiet der beschichteten, erscheinen nur vereinzelt Publikationen auf dem Gebiet der Kapillarsäulen.

3.2 Anforderungen an organische Polymerharze für die Anwendung in der Ionenchromatographie

Die Herstellung der Basispolymere ist entscheidend für die spätere Verwendung als Trägermaterial von (pellicularen Latex-)Ionenaustauschern in der Anionenchromatographie. Hierfür muss das Trägermaterial Eigenschaften aufweisen, die später für die erhaltene Trennleistung entscheidend sind. Folgende Eigenschaften muss eine gute stationäre Phase für die Ionenchromatographie erfüllen[81]:

- chemische und mechanische Stabilität
- definierte Teilchengröße
- Monodispersität
- einstellbare Porosität und Polarität
- Funktionalisierbarkeit

3.3 Bedeutung der Porosität von Polymerharzen

Für die auf dem Markt befindlichen HPLC-Säulen für die Ionenchromatographie sind vom Hersteller nur wenige Informationen erhältlich. So erhält man nur Daten über die Art des Grundpolymers, die Kapazität der Säule und die Teilchengröße. Das angewandte Syntheseverfahren wird geheim gehalten. Für die Trennleistung ist die Größe der Basispolymere maßgebend. Kleinere Partikel führen zu höherer Trennleistung. Die mechanische Stabilität des HPLC-Systems limitiert die Größe der Partikel, da mit sinkender Partikelgröße der notwendige Druck steigt. Die Größe der Basispolymere sollte im Bereich von 2 und 15 Mikrometern liegen. Des weiteren ist eine möglichst enge Größenverteilung ausschlaggebend für die Trennleistung der HPLC-Säule. Zusätzlich muss das Basispolymer die hohen mechanischen Anforderungen unbeschadet überstehen und sollte über eine gewisse Porosität verfügen. Die Porosität der Partikel ist entscheidend für die Verwendung als stationäre Phase in der Ionenchromatographie. Polymerharze werden an Hand der erhaltenen Porosität klassifiziert. Die Anzahl und Größe der Poren bestimmt die aktive Oberfläche des Trägermaterials. Die aktive Oberfläche hat

maßgeblichen Einfluss auf die zur Verfügung stehenden Prefunktionen zur nachträglichen Funktionalisierung. Die Porosität ist in Tabelle 3.7 auf der vorherigen Seite klassifiziert.

Die Gelporosität existiert dabei nur im gequollenen Zustand eines Harzes. Aus der Porenstruktur ergeben sich folgende Konsequenzen: Funktionalisierungsreagenzien können gegebenenfalls nicht in kleine Poren eindringen. Besonders zu nennen sind hierbei die Mikroporen. Daraus resultiert ein relativ niedriger Funktalisierungsgrad. Ionische Monomere, wie sie in dieser Arbeit zum Einsatz kommen, können durch ihren polaren Charakter nicht in Mikroporen eindringen. Allerdings ermöglichen gerade die Funktionen auf der Oberfläche, das heißt weniger in Meso-, als in Makroporen, als auf der eigentlichen Oberfläche, kurze Diffusionswege und einen hohen Massentransfer.

Meso- und makroporöse Trägermaterialien ermöglichen im Gegensatz zu nicht-porösen Harzen den Reagenzien tiefer in das Partikelinnere einzudringen. Wird dieser Umstand genutzt, so kann eine höhere Kapazität mit diesen Materialien erzielt werden. Dies hat den Nachteil, dass durch die längeren Diffusionswege bis ins Innere eines Partikels die Trennleistung reduziert wird. Dies ist durch einen schlechten Massentransfer bedingt.

In der Ionenchromatographie finden hauptsächlich mesoporöse Materialien mit Porendurchmessern von bis 50 nm und einer spezifischen Oberfläche von bis zu $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ Anwendung. Die genannten Anforderungen erfordern aufwändige Polymerisationsverfahren. Im Allgemeinen stehen drei Verfahren zur Synthese der Basispolymere zur Verfügung[82]:

- Dispersionspolymerisation
- Emulsionspolymerisation
- Suspensionspolymerisation

Um monodisperse, mechanisch belastbare Polymere zu synthetisieren, wird ein Quervernetzer für die Stabilität copolymerisiert. Hauptsächlich finden drei Monomere Anwendung in den beschriebenen Synthesen:

- Styrol und Styrolerivate
- Methacrylsäureester-Derivate
- Vinylacetat-Derivate

3.3.1 Dispersionspolymerisation

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zu Beginn der Polymerisation legt in der Dispersionspolymerisation die erhaltene Partikelgröße und deren Verteilung fest. Daraus ergibt sich, dass die Variation nur eines Parameters zu gänzlich unterschiedlichen Ergebnissen führt. Der Austausch nur eines Monomers oder die Veränderung der eingesetzten Menge kann das System vollständig verändern. Dabei ändert sich nicht nur die Teilchengröße, sondern auch deren Porosität und Größenverteilung. Somit ist die Synthese nicht dafür geeignet, unterschiedliche Monomere und deren Eigenschaften zu untersuchen, da das Polymerisationssystem jedesmal neu angepasst werden muss.

3.3.2 Suspensionspolymerisation

Die Suspensionspolymerisation stellt hohe Ansprüche an die verwendete Reaktortechnik. Dies wird insbesondere dann deutlich, wenn Polymerpartikel mit besonders enger Größenverteilung hergestellt werden müssen. Dies ist ein Anspruch, dem Partikel für den Einsatz in der Ionenchromatographie gerecht werden müssen. Der entscheidende Faktor der Suspensionspolymerisation ist die Viskosität des Reaktionsgemisches. Allerdings kann die Viskosität nicht durch Umstellung von Monomerkonzentrationen gänzlich unverändert bleiben. Von

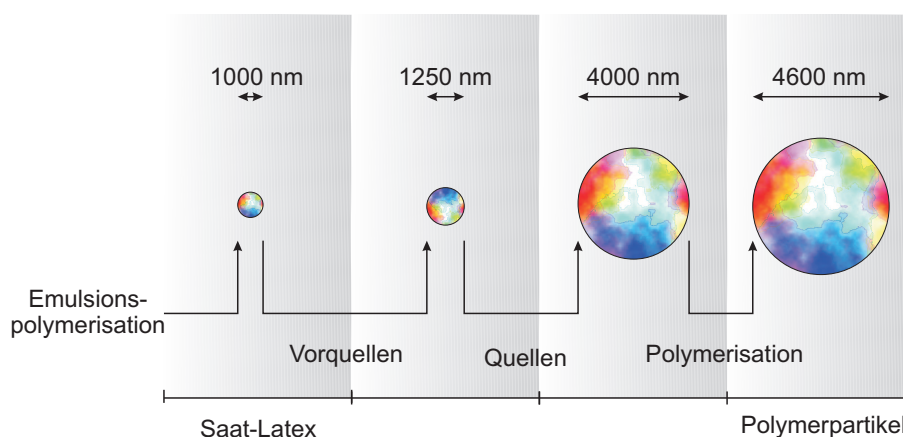


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Zwei-Schritt-Quellverfahrens nach Ugelstad zur Herstellung eines Trägermaterials. Als Edukt dient ein durch Emulsionspolymerisation hergestellter Latexpartikel.

noch größerem Ausmaß ist die Veränderung inerte Lösungsmittel, die zur Steuerung der Porosität eingesetzt werden. Diese liegen in weit höheren Stoffkonzentration vor und beeinflussen so noch stärker die Viskosität. Damit muss, wie in der Dispersionpolymerisation, auch hier die gesamte Synthese bei Veränderung nur eines Parameters angepasst werden[83].

3.3.3 Zwei-Schritt-Quellverfahren nach Ugelstad

Das Zwei-Schritt-Quellverfahren (engl. *two step swelling*) wurde von *Ugelstad* entwickelt und patentiert[84, 85, 86]. Dieses Verfahren zur Herstellung größerer, monodisperser Polymersphären stellt eine simple Methode der Synthese dar. Das Prinzip des Zwei-Schritt-Quellverfahrens ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Das eigentliche Verfahren ist unterteilt in drei Schritte. Vor dem ersten Schritt steht allerdings die Synthese eines adäquaten Latexpartikels, der über Emulsionspolymerisation herzustellen ist. Dieser Partikel besteht aus Polystyrol oder mittels DVB quervernetztem Polystyrol. Die Ausgangsgröße sollte in etwa 1000 nm betragen. Größen bis zu 1000 nm sind über die Emulsionspolymerisation leicht zugänglich. Im ersten Schritt wird dieser Partikel mit einer niedermolekularen, hydrophilen Substanz und einem wasserlöslichen Lösungsmittel vorgequollen. Das Vorquellen ist darin begründet, dass ein solcher Partikel zwar die prinzipielle Eigenschaft besitzt, mit Monomeren zu quellen, aber die Fähigkeit durch ein Vorquellen entscheidend erhöht werden kann. Nach etwa 12 Stunden ist der Schritt des Vorquellens beendet und das Lösungsmittel, sowie die Reste des nicht in den Partikel eingedrungenen Monomers werden entfernt. Im zweiten Schritt, dem eigentlichen Quellen, erfolgt die drastische Größenveränderung. Der Partikelsuspension werden die Monomermischung, das inerte Lösungsmittel und Hilfssubstanzen zugesetzt. Unter Hilfssubstanzen versteht man hier alle nicht zum Quellen benötigten Reagenzien. Dies sind Emulgatoren und Radikalstarter im Falle einer radikalischen Polymerisation. Das Substanzgemisch dringt in den vorgequollenen Partikel ein, wobei die Menge des vorgelegten Monomergemisches die endgültige Größe des Partikels bestimmt. Hier ist darauf zu achten, dass ein Polymerpartikel nicht unbegrenzt Monomer aufnehmen kann und überschüssige Reste zu Sekundärpopulationen bei der Polymerisation führen. Der Quellschritt ist üblicherweise nach zwei Stunden beendet. Die Polymerisation erfolgt durch thermische Initiierung des Radikalstarters, wodurch die Partikel fixiert werden und das in die Partikel eingedrungene Monomer polymerisiert. Die Polymersuspension kann abfiltriert und aufgereinigt werden. Das Verfahren bietet gegenüber anderen Verfahren einige Vorteile für die Herstellung von Trägermaterialien zum Einsatz in der Ionenchromatographie:

- geringer synthetischer Aufwand

- geringe Zeitintensivität
- hohe Anteile von Quervernetzern
- hohe Quellraten
- Verwendung inerter Lösemittel im Quellschritt (Porosität)
- monodisperse Populationen

Erwähnenswert ist auch, dass ausgehend von dem selben Saat-Latex unterschiedliche Polymerharze hergestellt werden können. Diese Möglichkeit ist durch die hohe Toleranz dieses Verfahrens gegenüber unterschiedlichen Konzentrationen und sogar unterschiedlichen Monomeren gegeben. Durch den Einsatz von hohen Anteilen Quervernetzers sind mechanisch außerordentlich belastbare Partikel herstellbar, die nicht über die sonst verwendeten Polymerisationsmethoden herstellbar sind. Durch den Einsatz von inerten Lösungsmitteln ist es zudem möglich, die Art und den Grad der Porosität gezielt über einen weiten Bereich zu steuern. Mit dem Zwei-Schritt-Quellverfahren sind Teilchendurchmesser von 5-10 μm synthetisierbar. Es ergibt sich auch die Möglichkeit einer multiplen Quellmethode, um noch größere Teilchen herzustellen.

3.4 Copolymerisation

Der Begriff der Copolymerisation findet in dieser Arbeit Verwendung. Darunter versteht man eine simultane Polymerisation von zwei oder mehreren Monomeren zu einem Polymer. Man spricht von einem Bipolymer, sofern nur zwei unterschiedliche Monomere zu einem Polymer verknüpft sind. Kommen drei unterschiedliche Monomere zum Einsatz, spricht man von Terpolymeren, bei vier und mehr unterschiedlichen Monomeren werden diese Quaterpolymere genannt. Dadurch ist es möglich, Polymere mit Eigenschaften zu erzeugen, die nicht durch Homopolymerisation synthetisiert werden können. Es werden unterschiedliche mechanische und chemische Eigenschaften erhalten. Ein bedeutsames Copolymer entsteht durch Bipolymerisation von Styrol mit Acetonitril, wobei ein lösungsmittelbeständiges Polymerisat entsteht. Durch Einsatz von Butadien anstatt Acetonitril erhält das ansonsten spröde Polystyrol elastische Eigenschaften[87].

In den meisten Fällen ist der erreichte Aufbau der Copolymere unterschiedlich zur eingesetzten Monomerzusammensetzung. So kommt es bei der Emulsionspolymerisation durch unterschiedliche Löslichkeitseigenschaften in der wässrigen Phase der eingesetzten Monomere zu einer veränderten Zusammensetzung des erhaltenen Polymers. Dies bedingt ein anderes kinetisches Verhalten der Polymerisation als in der Homopolymerisation. In der Bipolymerisation werden unterschiedliche Anordnungen der Monomere im Bipolymer in vier Klassen unterschieden. Dies ist in Abbildung 3.4 auf der nächsten Seite gezeigt[88]. Die Copolymerisation wird häufig durch das Terminal Modell beschrieben. Bei der binären Copolymerisation werden zwei Arten wachsender Ketten M_1 und M_2 unterschieden. Diese weisen unterschiedliche terminale Monomereinheiten auf.



Die Koeffizienten k_{ij} sind die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen der Ketten M_i mit dem Monomer m_j . Die Einbauraten der Monomere ergeben sich aus den Geschwindigkeitskonstanten, wie in Gleichung 3.5 und 3.6 ersichtlich.

$$\frac{dc(m_1)}{dt} = k_{11} \cdot c(M_1^*)c(m_1) + k_{21} \cdot c(M_2^*)c(m_1) \quad (3.5)$$

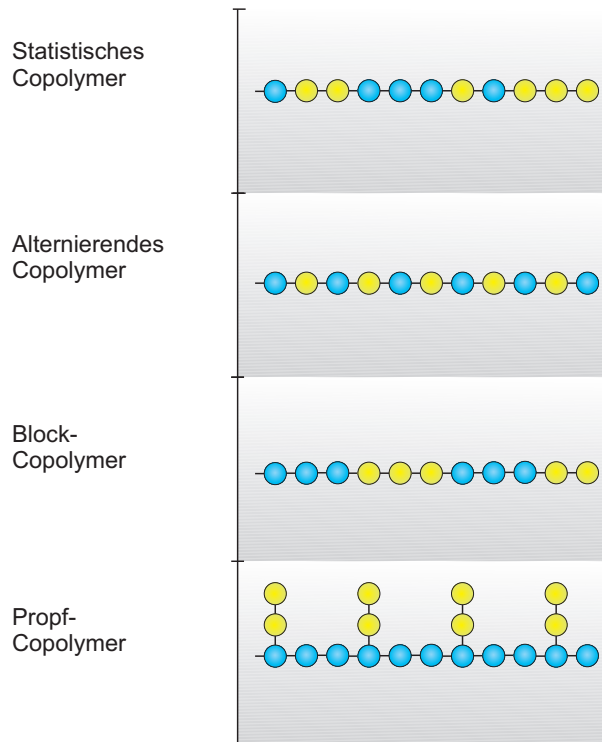


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau bipolymerisierter Polymere.

$$\frac{dc(m_2)}{dt} = k_{12} \cdot c(M_1^*)c(m_2) + k_{22} \cdot c(M_2^*)c(m_2) \quad (3.6)$$

Die Parameter r_1 und r_2 der Copolymerisation sind die Quotienten einer Kette für Homo- und Kreuzpolymerisation.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (3.7)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (3.8)$$

Diese beschreiben die Neigung der Monomere m_1 und m_2 , sich an die Ketten anzulagern, an die im vorangegangenen Schritt ein Monomer der gleichen oder der anderen Art angelagert wurde. Die Anlagerung ist stark abhängig von der Temperatur. Man unterscheidet dabei folgende Grenzfälle:

Homopolymerisation ($r_1 = \infty$)

Bei der Polymerisation eines Monomers aus einer Monomermischung entsteht ein Homopolymer, wenn eine Teilreaktion unendlich überliegt.

Alternierende Copolymerisation ($r_1 = r_2 = 0$)

Bei der alternierenden Copolymerisation lagern sich Monomere nur an Enden der wachsenden Kette an, deren terminales Ende durch das jeweilige andere Monomer gebildet wird. Unabhängig von der eingesetzten Monomerenmischung entstehen so Polymere, deren Verhältnisse von m_1 und m_2 gleich sind. Die Reaktionsmischung nimmt dabei um dieselbe Stoffmengenkonzentration beider Monomere gleichsam ab. Streng alternierende Copolymere sind eher selten. In der Realität findet man häufiger solche Fälle, in denen ein Copolymerisationsparameter null ist, der andere hingegen verschieden von null. Das bedeutet für das Monomer mit dem

Copolymerisationsparameter von null, dass dies nur an terminale Enden der Kette polymerisiert wird, wenn dieses Ende mit dem jeweiligen anderen Monomer belegt ist. Diese Fälle entsprechen eher einer statistischen Copolymerisation.

Ideale Copolymerisation ($r_1 \cdot r_2 = 1$)

Im Falle einer idealen Copolymerisation ist das Produkt der Copolymerisationsparameter r_1 r_2 gleich eins. Dafür müssen die Geschwindigkeitskonstanten für den Einbau der jeweiligen Monomersorte k_{11} und k_{22} für den Ketteneinbau gleich der anderen Monomersorte k_{12} und k_{21} sein.

$$r_1 \cdot r_2 = 1 \quad (3.9)$$

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} \cdot \frac{k_{22}}{k_{21}} = 1 \quad (3.10)$$

$$k_{11} \cdot k_{22} = k_{12} \cdot k_{21} \quad (3.11)$$

Ist $r_i > 1 > r_j$, so ist das Monomer m_i wesentlich reaktiver als m_j . Das Copolymerisat enthält in diesem Fall einen größeren Anteil m_i in statistischer Verteilung.

Block-Copolymerisation ($r_1 \gg 1, r_2 \gg 1$)

Bei der Block-Copolymerisation werden Blöcke gleichen Monomers statistisch bevorzugt eingebaut. Es bilden sich Blöcke gleichen Monomers innerhalb der Kette des Monomers. Dieser Fall ist allerdings in der radikalischen Polymerisation noch nie beobachtet worden.

Die meisten radikalischen Copolymerisationen liegen zwischen den Grenzfällen der alternierenden und idealen Kettenanordnung. Diese Copolymere besitzen ein Azeotrop. Dies ist in der Anwendung von Bedeutung, da sich die Zusammensetzung des Produkts während des Umsatzes nicht ändert. Die experimentelle Bestimmung der Copolymerisationsparameter kann durch die Finemann-Ross-Methode erfolgen. Hierzu muss die Copolymerisationszusammensetzung bei unterschiedlichen Monomerzusammensetzungen untersucht werden.

3.5 Funktionalisierungsreaktionen an organischen Polymerharzen

Um die in Kapitel 3.2 auf Seite 47 beschriebenen Polymerpartikel für den Einsatz in der Ionenchromatographie zu funktionalisieren, sind weiterführende Reaktionen nötig, die hier kurz beschrieben werden sollen. Für die Anionenchromatographie kommen meist quartäre Ammoniumgruppen zum Einsatz, während in der Kationenchromatographie Sulfonsäure- oder Carboxylatgruppen als Funktionen zum Einsatz kommen. Hier sollen die Funktionalisierungswege für Anionenaustauscher beschrieben werden.

3.5.1 Direkte Sulfonierung von PS/DVB-Copolymeren

Die Sulfonierung an aromatischen Systemen wird üblicherweise dazu verwendet, negativ geladene Funktionen in das aromatische Gerüst eines Trägermaterials einzuführen. Die so erhaltene kationische Austauschkapazität wird allerdings nicht für den Einsatz zur Kationenchromatographie verwendet. Sulfonsäurefunktionen als Funktionalisierung stationärer Phasen in der Kationenaustauschchromatographie sind ungeeignet zur Trennung von Kationen. Diese Materialien erreichen nicht die geforderte Selektivität zwischen monovalenten oder divalenten Kationen. Das Ziel einer solchen Funktionalisierung liegt daher meist im Aufbau eines pellicularen Anionenaustauschers, der elektrostatische Bindungskräfte zwischen kationischen Latexpartikeln und anionischem Trägermaterial ausbildet.

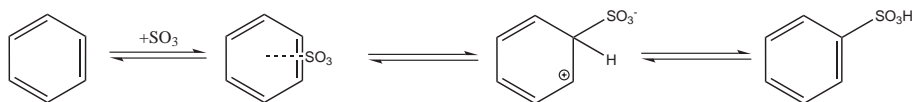


Abbildung 3.5: Reaktionsmechanismus der Sulfonierungsreaktion.

Als geeignete Reagenzien für diese Funktionalisierung haben sich folgende Verbindungen bewährt: Konzentrierte Schwefelsäure, Schwefelsäureester, Chlorsulfonsäure und Schwefeldioxid oder dessen Komplexe in organischen Lösungsmitteln[82]. Zudem gibt es noch organische Funktionalisierungsmethoden, die im Laufe dieser Arbeit entwickelt wurden und weiter eingegangen werden soll. Im Laufe dieser Arbeit wurde zudem die Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure an Trägermaterialien, die ein aromatisches PS/DVB-Gerüst besitzen, durchgeführt. Schwefelsäure wurde aus dem Grund der einfachen Handhabung gewählt. Zudem besitzt dieses Reagenz relativ milde Eigenschaften der Funktionalisierung. Somit wird ermöglicht, dass nicht das komplette Grundgerüst eines Trägermaterials, sondern größtenteils nur die Oberfläche und die Makroporen funktionalisiert werden.

Der Reaktionsmechanismus läuft nach Abbildung 3.5 ab. Das als Reagenz gezeigte Schwefeltrioxid ist durch folgende Gleichgewichtsreaktion in konzentrierter Schwefelsäure enthalten:



Wie in Abbildung 3.5 gezeigt, findet zu Beginn ein elektrophiler Angriff durch SO_3 auf den aromatischen Ring statt. Das Elektrophil entstammt der Gleichgewichtsreaktion 3.12. Anschließend findet die Abstraktion des Protons statt, die das aromatische System wieder herstellt.

Die Reaktion kann über Reaktionszeit und Temperatur gesteuert werden. Zudem erhöht die Behandlung im Ultraschallbad den Sulfonierungsgrad. Eine weitere Steuerungsmöglichkeit stellt die Reagenzkonzentration dar. Nachteilig an dieser Reaktion ist die Aufarbeitung der Reaktionsmischung, um die überschüssige Säure und Nebenprodukte zu beseitigen. Zudem ist diese Reaktion auf Grund der Beschaffenheit des Polymers nicht immer vollständig, da dieses auf der Reagenzlösung aufschwimmen kann. Zudem muss man den Nachteil erwähnen, dass sich die Reaktionsbedingungen, insbesondere die Behandlung des Materials im Ultraschallbad, sich zerstörend auf Teile des Materials auswirken. Es kommt zu Bruchstücken der einzelnen Polymersphären, die durch Sedimentation entfernt werden müssen.

Die Charakterisierung des erhaltenen Produktes wird durch Kapazitätsbestimmung der erhaltenen Kationenaustauschkapazität durchgeführt. Dies geschieht üblicherweise durch potentiometrische Titration gegen eine starke Base. Durch Bestimmung der Trockenmasse vor und nach der Umsetzung wird die Ausbeute bestimmt.

3.5.2 Direkte Funktionalisierung von PS/DVB-Copolymeren

Die Funktionalisierung an PS/DVB-Copolymeren verläuft prinzipiell immer über folgenden Weg: Einführung eines Halogens in das aromatische Grundgerüst des Copolymers, gefolgt von einer Substitution des Halogens durch eine quartäre Ammoniumgruppe. Diese aromatischen, elektrophilen Substitutionen (S_E -Reaktionen) sind in der organischen Chemie etabliert und finden vielfach Anwendung. Das Prinzip dieser Reaktion ist die *Friedel-Crafts-Alkylierung*. Folgende Reaktionen sind dabei denkbar und werden angewandt:

- Chloromethylierung mit α -Halogenethern[89]
- Chloromethylierung nach *Fritz*[90]
- Chloromethylierung nach *Hauptmann*[91]
- Alkylierung mit Dihalogenalkan[92]

- Alkylierung mit ω -Bromalken[93]
- Alkylierung mit ω -Bromcarbonsäurechloriden[94]

Die so am Alkylspacer eingeführten Halogenfunktionalitäten können in einer weiterführenden Reaktion gegen quartäre Ammoniumgruppen ersetzt werden.

3.5.3 Funktionalisierung von Methacrylat-Copolymeren

An Polymethacrylatcopolymeren ist keine der oben erwähnten Funktionalisierungsreaktionen möglich. Daher müssen bei der Polymerisation dieser Copolymere Monomere eingesetzt werden, die strukturell eine chemische Funktionalisierung erlauben. Solche Voraussetzungen sind bei Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypolymethacrylat und Glycidylmethacrylat gegeben. Aus der Struktur ergeben sich dann die Möglichkeiten, diese zu funktionalisieren. Bei den ersten beiden findet eine solche Reaktion an der Hydroxygruppe, beim letzten am Epoxid statt. Durch Quervernetzung durch Butandiolmethacrylat, Butandiolmethacrylat oder Ethylenglycoldimethacrylat gelingt es, ein mechanisch stabilisiertes Polymerharz zu synthetisieren. Diese können weiter durch Einführung von quartären Ammoniumgruppen zu Anionenaustauschern umgesetzt werden. Allerdings sind die erhaltenen Partikel nicht chemisch inert, da sich im Monomer, wie auch im Quervernetzer reaktive Gruppen befinden, die unter den Bedingungen der Ionenchromatographie zu Bindungsbrüchen im Polymer führen können.

3.6 Kapazität von Ionenaustauschern

Die Kapazität von Ionenaustauschern wird von der Anzahl aller funktionellen Gruppen auf dem Ionenaustauscher bestimmt. Diese wird als Austauschkapazität Q definiert.

Üblicherweise wird die **Kapazität** von Ionenaustauschern entweder in Mikroäquivalenten $\mu\text{equiv g}^{-1}$ oder in Mikromol $\mu\text{ mol pro Gramm trockenes Substrat}$ angegeben. In der Literatur hat sich die Einheit $\mu\text{equiv g}^{-1}$ durchgesetzt, obwohl diese Einheit keine SI-Einheit darstellt. Daher wird diese gebräuchliche Einheit in dieser Arbeit Verwendung finden. Für den Einsatz in der Ionenchromatographie kann die Austauschkapazität folgendermaßen klassifiziert werden:

- Niederkapazitative Ionenaustauscher $Q < 100 \mu\text{equiv g}^{-1}$
- Mittelkapazitative Ionenaustauscher $100 < Q < 200 \mu\text{equiv g}^{-1}$
- Hochkapazitative Ionenaustauscher $Q > 200 \mu\text{equiv g}^{-1}$

Man unterscheidet zwei verschiedene Austauschkapazitäten: Die Gesamtzahl aller funktionellen Gruppen im Substrat wird als **statische Kapazität** bezeichnet. Diese ist über Elementaranalyse bestimmbar.

Dynamischer Kapazität definiert man die Konzentration an Funktionalitäten, die für den Ionenaustausch zur Verfügung stehen und mit den Analytionen in Wechselwirkung stehen. Diese ist kleiner als die statische Kapazität und kann auf zwei Arten bestimmt werden:

- Volumetrische bzw. titrimetrische Messverfahren
- Bestimmung über Retentionszeiten

Bei den **volumetrischen** oder **titrimetrischen Messverfahren** handelt es sich um Verdrängungsverfahren. Hierbei werden die Austauscherfunktionen der Säule durch eine Salzlösung, die durch die Säule gefördert wird, vollständig besetzt. Nach dem Spülen der Säule, das dazu dient, überschüssige Anionen aus der mobilen Phase der Säule zu eluieren, werden die retardierten Anionen an den Austauscherfunktionen des Substrats durch ein Konkurrenzion verdrängt. Diese können dann im Falle von Chloridionen durch potentiometrische Fällungsreaktionen mit Silbernitratlösung bestimmt werden.

Die **Elementaranalyse** gibt Aufschluss über den Gesamtstickstoffanteil in der Matrix. Hierbei wird angenommen, dass der gesamte Stickstoffgehalt aus frei verfügbaren und somit wechselwirkenden Funktionalitäten stammt. Dabei entspricht ein Stickstoffanteil von 1% (w/w) einer Austauschkapazität von 714 μeq .

Die **Bestimmung über Retentionszeiten** erfolgt nach der Konfektionierung und dem Messen der eingesetzten Ionenchromatographiesäule über die erhaltenen Retentionszeiten. Dieser Zusammenhang wurde in Kapitel 2.4.3 auf Seite 17 erläutert. Für kommerzielle Anionenaustauscher ist diese Methode anwendbar, bei Ionenaustauschern auf Basis von Latexpartikeln ist dagegen dieses Verfahren mit Fehlern verbunden, da die Konfektionierung der Säule nicht standardisiert werden kann. Schon die Einstellung verschiedener Säulen auf eine vergleichbare Kapazität ist kaum möglich. Mathematisch lässt sich dieser Unterschied zwar beschreiben, doch ist auch dieses Ergebnis mit Fehlern behaftet.

Alle hier vorgestellten Verfahren geben Aufschluss über die vorhandene Austauschkapazität Q , unterscheiden sich aber deutlich. Daher wurde ein Verfahren als Standard definiert: Das volumetrische bzw. titrimetrische Messverfahren wie es in Kapitel 12.12.1 auf Seite 349 beschrieben wird.

4 Emulsionspolymerisation

Die Methode der **Emulsionspolymerisation** ist eine der wirtschaftlich bedeutendsten Polymerisationsverfahren, nach der gegenwärtig ein Drittel der radikalischen Polymerisationen weltweit zur Kunststoffproduktion durchgeführt werden.

Die Emulsionspolymerisation wird seit 60 Jahren von Hochschulen und chemischer Industrie untersucht, da diese Art der Polymerisation ein vielseitiges und variantenreiches Verfahren darstellt. Die Produktpalette reicht weit über die Herstellung von Ionenaustauschern auf Basis von Latexpartikeln hinaus. Hergestellt werden nach diesem Verfahren vor allem Klebstoffe, Kautschuke und Farben [95, 96].

4.1 Historie der Emulsionspolymerisation

Die Anfänge der Emulsionspolymerisation liegen in den Zeiten des 1. Weltkrieges. Das damalige Interesse bezog sich auf die Herstellung von künstlichen Kautschuken in wässrigen Medien. In den Jahren von 1910 bis 1914 betrug die Anzahl der Patentanmeldungen allein 500 und spiegelt den wirtschaftlichen Nutzen des Verfahrens wider. Die erste wirtschaftliche Nutzung dieses Verfahrens fand 1932 von *Luther* und *Hueck*[97] statt. Das Interesse eines Herstellungsverfahrens fand in den Zeiten des 2. Weltkrieges einen weiteren Höhepunkt, als die USA von den Hevea-Plantagen in Südost-Asien abgeschnitten waren. Forschungszentrum war damals Akron, Ohio, wo mit großer Intensität diese Methoden ausgearbeitet und verfeinert haben. Das ausgearbeitete Verfahren zur Herstellung von Styrol/Butadien-Kautschuk wurde unter dem Namen *Government Rubber* bekannt. 1980 folgten die ersten Ausarbeitungen zum qualitativen und quantitativen Verständnis dieses Polymerisationsverfahrens.

4.2 Eigenschaften der Emulsionspolymerisation

Bei der radikalischen Emulsionspolymerisation erhält man durch den nötigen Einsatz von Emulgator und Initiator ein Polymerisat, das von Edukten beziehungsweise deren Zerfallsprodukten verunreinigt ist. Die Aufreinigung des Polymerisats ist schwierig und technisch sehr aufwändig. Durch den heterogenen Charakter der Emulsionspolymerisation werden hohe Anforderungen an die Arbeitstechnik gestellt, da die ablaufenden Reaktionsmechanismen komplex sind und somit die Reaktormodellierung schwierig gestalten[98].

Die Emulsionspolymerisation ist aufgrund verfahrenstechnischer Gründe leichter zu beherrschen als die Masse- oder die Lösungsmittelpolymerisation. Die bei der Emulsionspolymerisation freiwerdende Energie wird durch das wässrige Medium dissipiert. Dieser Effekt wird durch die geringe Viskosität der kontinuierlichen Phase gefördert und damit eine gute Temperaturkontrolle gewährleistet. Auch ist die Reaktionsgeschwindigkeit und der Polymerisationsgrad höher als bei den üblichen Verfahren. Durch die Zugabe von kettenübertragenden Substanzen ist eine gezielte Kontrolle der Molmassen und somit der Polymereigenschaften möglich[99].

Nach Abschluß der Reaktion liegt das Endprodukt nicht in fester Form oder viskoser Lösung vor, sondern als ein leicht weiterzuverarbeitende Latexemulsion, deren Anwendungseigenschaften durch die Synthese gesteuert werden können. Die einstellbaren Parameter der Synthese sind zum Beispiel Veränderung des Polymeranteils im Latex, Variation des Polymers durch Copolymerisation, Veränderung des Partikelbaus durch halbkontinuierliche Arbeitsweise oder Adhäsionsveränderung durch chemische Modifizierung der Partikeloberfläche.

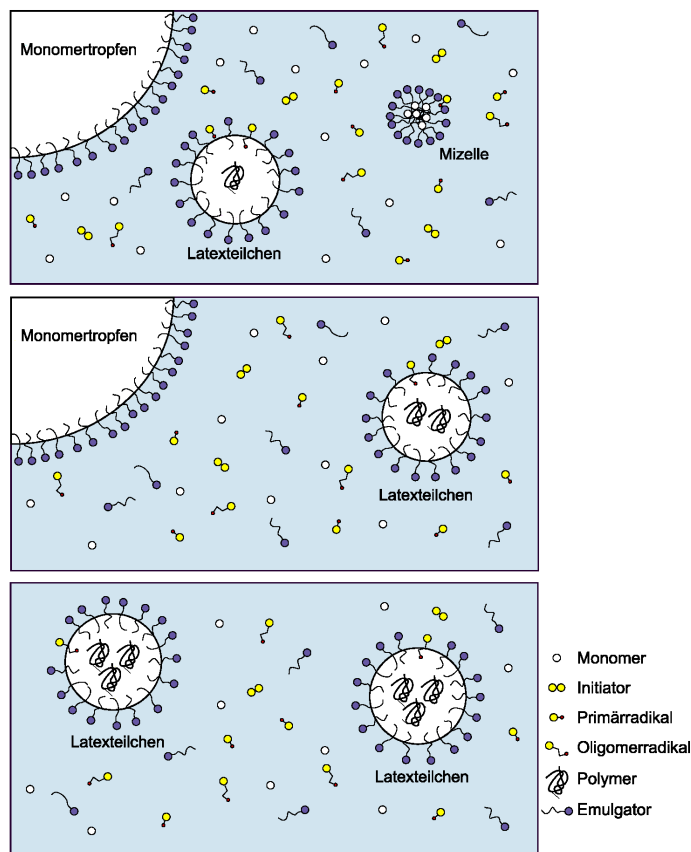


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der drei Intervalle einer Emulsionspolymerisation nach Harkins, von oben: Teilchenbildungsphase, Wachstumsphase, Monomerenverarmungsphase[102].

Die Emulsionspolymerisation hat durch die oben genannten Parameter starkes wirtschaftliches Interesse geweckt, da die erhältlichen Produkte eine breite Einsatzmöglichkeit zeigen. Diese wurden auch zur Herstellung von Ionenaustauschern auf Latex-Partikelbasis in dieser Arbeit untersucht und angewandt.

4.3 Theorie der Emulsionspolymerisationen

Zur gezielten Synthese von Ionenaustauschern auf Latex-Partikelbasis ist das Verständnis für den mikroskopischen Ablauf einer solchen Emulsionspolymerisation erforderlich. In der Literatur finden sich viele Beispiele für qualitative und quantitative Theorien. Eine der frühen Theorien von *Harkins* sei hier vorgestellt, da diese eine gute Beschreibung der Vorgänge der Emulsionspolymerisation ermöglicht.

Die Emulsionspolymerisation ist ein Verfahren der Polymerisation zur Herstellung von feinverteilten, wässrigen Kunststoffdispersionen aus einer Emulsion von wenig wasserlöslichem Monomer in wässriger Phase. Die ersten qualitativen Beschreibungen stammen von *Fikentscher*[100] und *Harkins*[101]. Auf diesen Annahmen basierend hat sich die Abbildung 4.1 als schematische Darstellung des Verständnisses vom Ablauf einer solchen Emulsionspolymerisation durchgesetzt. Das Reaktionssystem einer klassischen Emulsionspolymerisation besteht dabei aus einer hydrophilen Phase, wenig wasserlöslichem Monomer oder einer Monomerenmischung, einem Emulgator und einem Initiator, wie zum Beispiel einem wasserlöslichen Radikalstarter. Durch das Rühren und die dabei vorhandenen Scherkräfte werden die Monomereinheiten in feinstverteilte Tröpfchen gezwungen. Die Reaktionslösung enthält etwa 10^{12} bis 10^{14} solcher Monomertröpfchen pro Liter. Die Größe dieser Monomertröpfchen liegt im Bereich von $1\ \mu\text{m}$ bis $10\ \mu\text{m}$, und sie werden durch den Emulgator stabilisiert.

Beim Überschreiten der kritischen Mizellenkonzentration (CMC, engl. *critical micelle concentration*) lagert sich der Emulgator zu Mizellen zusammen, die etwa 100 Emulgatormoleküle umfassen. In einem Reaktionsansatz befinden sich etwa 10^7 mal mehr Mizellen als Monomertröpfchen, deren Größe geringer ist (5 nm bis 10 nm). Innerhalb einer solchen Zelle herrschen hydrophobe Bedingungen, sodass Monomereinheiten durch Diffusion in diese Mizellen eintreten und sich sammeln[103].

Der Vorgang der Emulsionspolymerisation kann nach *Harkins* in drei Stufen eingeteilt werden, die ebenfalls in der Abbildung 4.1 auf der vorherigen Seite anschaulich verdeutlicht sind. Die einzelnen, sich verändernden Parameter der Emulsion sind in Abbildung 4.2 auf der nächsten Seite dargestellt.

Im **Intervall 1** entstehen durch den Zerfall des Initiators und der Radikalübertragung auf die Monomereinheiten ein oder mehrere Monomerradikale. Trifft ein Monomer, welches ein Radikal aufgenommen hat, auf eine in der Reaktionslösung vorhandene Mizelle, so setzt sich dort die Polymerisation fort.

Hierbei bestimmt die Wahrscheinlichkeit, dass der Eintritt eines radikalischen Monomers in eine Mizelle wahrscheinlicher ist als das Zusammentreffen mit einem Monomer oder Monomertröpfchen in der wässrigen Phase. Der Grund ist die vorhandene Oberfläche der Mizellen, die die der Monomeren bei weitem übersteigt. Die Konzentration des freien Monomers in der wässrigen Phase ist sehr gering, und somit sind die dort stattfindenden Reaktionen zu vernachlässigen. Die eigentliche Polymerisation verläuft daher nur in den Mizellen und verbraucht dort das vorliegende Monomer, welches durch Diffusion aus den vorliegenden Monomertröpfchen nachgeliefert wird. Dadurch schwellen die Mizellen an, da neben dem nachgelieferten Monomer, das sich darin löst, ein Latexpartikel in diesen bildet. Die im Nukleationsprozess gebildeten Latexteilchen sind etwa 100 nm groß und liegen in Konzentrationen von 10^{16} bis 10^{18} Teilchen pro Liter Reaktionsansatz vor. Mit fortschreiten der Polymerisationsdauer schwellen so die Latexteilchen in den Mizellen an und vergrößern die Oberfläche. Hat die Oberfläche eine bestimmte Größe überschritten, sind nicht mehr genug Emulgatormoleküle zur Stabilisierung dieser Latexpartikel vorhanden und die kritische Mizellenkonzentration wird überschritten. Die Mizellen verschwinden vollständig und die Partikelbildung ist beendet.

Nach Eintritt in **Intervall 2** erfolgt die Teilchenwachstumsphase. Hier bleibt die Anzahl der Teilchen bei zunehmender Größe konstant. In dieser Phase wird das Partikelwachstum durch die Monomertröpfchen mit Monomer gespeist. Dieses diffundiert durch die wässrige Phase zum Latexpartikel hin. Dieser thermodynamische Vorgang wird durch das Gleichgewicht zwischen Grenzflächen- und Quellungsenergie bestimmt.

Im **Intervall 3** geht das System in die Monomerenverarmungsphase über. Da die Monomertröpfchen verbraucht sind, wird für das Partikelwachstum das frei in der wässrigen Phase vorliegende Monomer verwendet. Zudem wird Monomer aus der Nähe des Latexpartikels, das noch aus Intervall 1 von den Mizellen stammt, verbraucht. Dadurch nimmt die Größe des Partikels geringfügig ab. Die Monomerenkonzentration sinkt nun mit zunehmendem Umsatz im Latexpartikel.

Während der Teilchenbildungsphase kommt es auf Grund der Erhöhung der Konzentration an Latexpartikeln zu einem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit stagniert im Verlauf der Wachstumsphase. Hier ist die Geschwindigkeit relativ konstant, da sowohl die Latexkonzentration als auch die Monomerenkonzentration näherungsweise konstant bleiben. In der Monomerenverarmungsphase liegen zwei gegenläufige Effekte vor: Die Abnahme der Monomerenkonzentration führt zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit, während der einsetzende Geleffekt die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt, da die Radikalkonzentration gesteigert wird[102]. Die Stagnation der Reaktionsgeschwindigkeit bei Vervollständigung der Polymerisation kommt durch den einsetzenden Glaseffekt zu Stande.

Zusätzlich wird je nach Reaktionssystem ein kurzzeitiger Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, siehe Abbildung 4.2 auf der nächsten Seite. Dieser Vorgang wird Gel- oder Trommsdorfeffekt genannt[104, 105]. Während dieser Zeit kommt es zu einem autokatalytischen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit. Ursache hierfür ist eine Viskositätsänderung innerhalb der Latexpartikel während des Reaktionsverlaufs. Dadurch wird die Radikalkettenabbruchreaktion behindert, da die Diffusion innerhalb des Partikels stark eingeschränkt ist. Weitere und verfeinerte Theorien sind die *Smith-Ewart-Theorie* und die *Gardon-Theorie*.

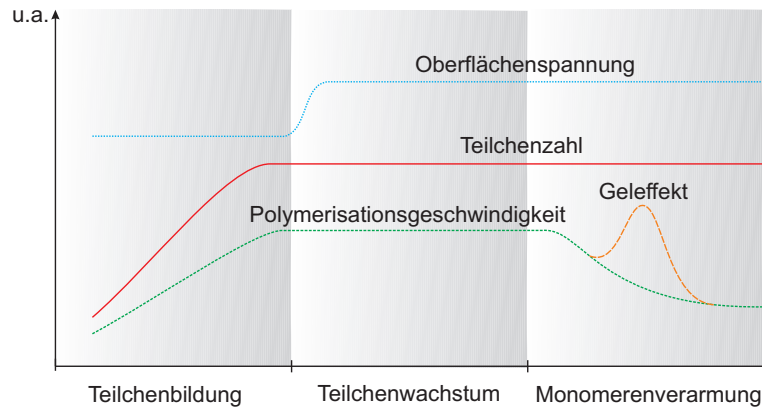


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Veränderung einzelner Parameter der Emulsionspolymerisation bei fortschreitender Reaktion. Der Reaktionsverlauf unterteilt sich in drei Phasen: Teilchenbildung, Teilchenwachstum und Monomerenverarmung.

4.4 Theorie nach Smith und Ewart

Die bekannteste Theorie auf dem Gebiet der Emulsionspolymerisation ist die nach Smith und Ewart. Sie stellt eine theoretische Beschreibung der Prozesse aus der zweiten und dritten Phase nach Harkins dar. Die Beschreibung richtet sich nach experimentellen Ergebnissen, die durch Emulsionspolymerisation von Styrol erhalten wurden.

Um die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit $\nu_{br,L}$ innerhalb eines Latexpartikels zu beschreiben, werden die Initiatorkonzentration $c(I^*)$ sowie die Monomerenkonzentration $c(M_L)$ benötigt, wobei k_P die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation ist.

$$\nu_{br,L} = k_P \cdot c(I^*)c(M_L) \quad (4.1)$$

Bei der Emulsionspolymerisation dringt etwa alle zehn Sekunden ein Radikal in ein Latexteilchen ein. Durch die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens zweier Radikale ist anzunehmen, dass durch die kleine Dimension eines Latexpartikels eine Kettenabbruchreaktion sofort erfolgt. Dadurch ergibt sich, dass innerhalb eines Latexpartikels eine Polymerisation entweder aktiv ist oder durch eine Rekombination mit einem zweiten Radikal inaktiv. Zeitlich gemittelt ergibt sich daraus, dass ein Latexpartikel etwa 50% der Reaktionszeit aktiv einer Polymerisation unterworfen ist, da weder inaktive noch aktive Zeit überwiegt[106].

$$\nu_{br,L} = \frac{k_P}{2} \cdot c(M_L) \quad (4.2)$$

Innerhalb eines definierten Volumens V ist die Anzahl der Latexpartikel gleich N , wobei die molare Einheit durch Division mit der Avogadro-Konstante N_L umgerechnet werden muss.

$$\nu_{br,L} = \frac{k_P}{2} \cdot c(M_V) \frac{N}{N_L} \quad (4.3)$$

Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird demnach von der Teilchenzahl und der Monomerenkonzentration bestimmt. In der Theorie von Harkins bleibt die Partikelanzahl innerhalb der zweiten und dritten Phase allerdings konstant. Dies führt dazu, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Monomerenkonzentration abhängt. Zudem bleibt in der zweiten Phase, der Teilchenwachstumsphase, die Monomerenkonzentration innerhalb der Partikel konstant. Dies rührt daher, dass Monomer aus dem Monomertröpfchen ständig in die Partikel nachdiffundieren kann. Somit bleibt die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit während dieser Phase konstant (0. Ordnung). Sind die Monomertröpfchen an Monomer hinlänglich verarmt, stagniert die Nachdiffusion des Monomers in die Latexpartikel. Das System reagiert nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung weiter.

Der Polymerisationsgrad innerhalb eines Latexpartikels ergibt sich aus dem Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeit 4.4 in dem Latexpartikel und der Eintrittsgeschwindigkeit ρ der Radikale.

$$\nu_{P,L} = k_P \cdot c(M)_L \quad (4.4)$$

$$P_n = \frac{k_P \cdot c(M)_L}{\rho} \quad (4.5)$$

Durch Eindringen aller Primärradikale in einen Latexpartikel ergibt sich folgende Gleichung:

$$P_n = \frac{k_P N}{\nu_{\frac{R}{E}} N_L} c(M)_E \quad (4.6)$$

Dabei ist $\nu_{\frac{R}{E}}$ die Bildungsgeschwindigkeit der Primärradikale innerhalb des untersuchten Volumens. Demnach ist der Polymerisationsgrad mit der Startgeschwindigkeit verknüpft. Die Zahl der Latexpartikel ist ebenfalls von Bedeutung, da diese die Zahl der eindringenden Primärradikale bedingt. Diese ist wiederum von der Emulgatorkonzentration abhängig.

$$N = k \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{0,4} \cdot (\alpha c(E))^{0,6} \quad (4.7)$$

Der Latexpartikel wächst mit der Wachstumsgeschwindigkeit μ , k ist dabei eine Konstante, α die Oberfläche in cm^2 , die von einem Gramm Emulgator bedeckt wird und $c(E)$ die Emulgatorkonzentration in mol cm^{-3} . Daraus folgt nach Smith und Ewart folgende Gleichung:

$$N \propto c(I)^{0,4} c(E)^{0,6} \quad (4.8)$$

Es ist ersichtlich, dass man die Partikelanzahl durch Anhebung der Emulgator- oder Initiatorkonzentration erhöhen kann. Nach Gleichung 4.1 auf der vorherigen Seite und 4.3 auf der vorherigen Seite lässt sich so auch die Polymerisationsgeschwindigkeit steigern. Durch Erhöhung der Emulgatorkonzentration kann man dem Abfall des Polymerisationsgrades entgegenwirken, der durch die Erhöhung der Initiatorkonzentration verursacht wird[107].

4.5 Mikroemulsionspolymerisation

Die Mikroemulsionspolymerisation beschreibt eine Methode der Emulsionspolymerisation, bei der die Emulgatorkonzentration weit über der kritischen Mizellenkonzentration (CMC, engl. *critical micelle concentration*) liegt. So neigt die Polymerisationslösung spontan dazu, thermodynamisch stabile Mikroemulsionen zu bilden. Diese bestehen aus einer organischen und einer wässrigen Phase. Im Gegensatz dazu wäre die Emulgatorkonzentration in der Miniemulsionspolymerisation so gering, dass sich zwar Mizellen ausbilden würden, diese aber nur durch Einwirken von Scherkräften durch Rühren stabilisiert werden könnten[108]. Mikroemulsionen sind hingegen thermodynamisch stabil. Sie zeigen eine Grenzflächenspannung zwischen organischer und wässriger Phase von null. Der große Anteil von Emulgator, der benötigt wird, um diese Lösungen stabil zu halten, bedeckt die entstehenden Partikel vollständig. Daher ist die Grenzflächenspannung auf der Oberfläche dieser Partikel sehr gering. Zusätzlich kommt meist noch ein zweiter Emulgator zum Einsatz, der diese Wirkung noch verstärken soll. Der Zustand der thermodynamischen Emulsion liegt während des Beginns der Reaktion vor. Da der Radikalstarter nicht in allen Mizellen gleichzeitig initiiert werden kann, führt dieser nicht erreichte Gleichgewichtszustand zur Diffusion von Monomer aus nicht initiierten Mizellen in solche mit Initiator. Dadurch werden Partikel im Bereich von 5–50 nm erzeugt, während andere Mizellen an Monomer verarmen. Als Nachteil ist anzumerken, dass durch die hohen Emulgatorkonzentrationen die Latexpartikel stark mit diesem verunreinigt sind. Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Latexpartikeln im Bereich von 5–50 nm.

4.6 Miniemulsionspolymerisation

Die Miniemulsionspolymerisation stellt eine Variante der klassischen Emulsionspolymerisation dar. Der Hauptunterschied liegt darin, dass in der Miniemulsionspolymerisation nur zwei Phasen der dreiphasigen Theorie nach *Harkins* Verwendung finden. Diese sind Teilchenbildung und Monomerenverarmungsphase[109].

Hierbei werden die Mizellen nicht vollständig durch den zugegebenen Emulgator stabilisiert. Um diese Art von Emulsion stabil zu halten, sind starke Scherkräfte erforderlich[110, 111]. In Kombination von Scherkräften und Emulgator bilden sich so kleine Mizellen aus. Die Größe der Mizellen ist dabei ein Gleichgewicht der maximal erhaltbaren Oberflächenspannung und der diese stabilisierenden Eigenschaften der Emulsionslösung. Das ablaufende Gleichgewicht ist dabei schnell. Es bilden sich viele kleine Monomertröpfchen von 50–500 nm, die dann wieder in größere Tropfen integriert werden. Das sich so einstellende Pseudogleichgewicht enthält eine definierte mittlere Tropfengröße bei enger Größenverteilung[112]. Dies nennt man auch eine kritische Stabilisierung. Im Wesentlichen gibt es zwei Mechanismen, die in metastabilen Lösungen zu einer Phasenseparation führen. Die Koaleszenz beschreibt die zufällige Kollision zweier Monomertröpfchen unter Verringerung ihrer Oberfläche durch Zusammenschluss. Diesen Vorgang kann man mit Tensiden unterdrücken.

Die Oberflächenspannung eines durch Emulgator stabilisierten Monomertröpfchens ist abhängig vom Radius R des Tropfens. Je kleiner dieser Tropfen ist, desto größer wird der Laplace Druck P_L im Inneren des Tröpfchens.

$$P_L = \frac{2\gamma_{LL}}{R} \quad (4.9)$$

Die Grenzflächenspannung wird mit γ_{LL} berücksichtigt. Ein kleiner Tropfen versucht daher seinen Radius zu vergrößern, indem dieser mit anderen Tropfen zusammenfließt. Der Massentransport erfolgt dabei durch Diffusion durch die kontinuierliche Phase. Dieses Wachstum der großen Tropfen durch Monomerenverarmung kleinerer Tropfen bezeichnet man als Ostwald-Reifung. Um diesen Effekt zu unterdrücken, wird daher zusätzlich zu Emulgatoren ein hydrophobes Hilfsreagenz eingesetzt, welches äußerst schwerlöslich in der kontinuierlichen Phase ist. Dieses Hilfsreagenz bleibt in den Monomertröpfchen und stabilisiert dieses osmotisch. Der osmotische Druck wirkt dem Laplace-Druck entgegen.

4.7 Patente zur Anwendung von Latexpartikeln in der IC

Auf dem Gebiet der Herstellung von pellikularen Ionenaustauschern auf Basis von Latexpartikeln wurde schon einige Arbeit geleistet. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in Form von Anionenaustauschern für den Einsatz in der Ionenchromatographie kommerziell seit einiger Zeit erhältlich. Allerdings haben sich diese pellikularen Anionenaustauscher gegenüber den oberflächenfunktionalisierten Säulen auf Polymerbasis nicht vollkommen durchgesetzt. So findet man, je nach Anwendungsgebiet, die eine oder die andere Art.

Die entscheidenden Patente von Dionex[113, 114, 115] beschreiben die Synthese dieser Latexpartikel im Detail. Die gewählten Syntheseparameter sind speziell zur Synthese eines definierten Latexpartikels abgestimmt. Die aus diesen Synthesen hervorgehenden Latexpartikel bestimmter Größe, Quellfähigkeit und Ladungsdichte eignen sich zur Herstellung von Ionenchromatographiesäulen[116]. Dennoch sind gezielte Veränderungen der Trennleistung und Selektivität wünschenswert. Dies kann durch gezielte Veränderung der Syntheseparameter gesteuert werden[38], was in dieser Arbeit ebenfalls untersucht wurde.

5 Methoden der Partikelcharakterisierung

In der Ionenchromatographie kommen stationäre Phasen unterschiedlichster Eigenschaften zum Einsatz. Bis auf monolithische Phasen bestehen aber alle Phasen aus Einzelpartikeln. Monolithische Strukturen bilden eine Ausnahme, da es sich hier, wie eine genauere Analyse zeigt, um einen Einzelpartikel handelt. Dieser zeichnet sich in seiner mikroskopischen Struktur dennoch durch Strukturen aus, die in Größenbereichen liegen, die nicht vom menschlichen Auge erfasst werden können.

Zur Charakterisierung der Morphologie stationärer Phasen ist es daher unabdingbar, auf Methoden der Partikelcharakterisierung zurückzugreifen. Die zu untersuchenden Strukturen sind kleiner als $5\ \mu\text{m}$, und das Interesse richtet sich bis auf molekulare Strukturgrößen. Dies stellt hohe Anforderungen an die verwendeten Analysemethoden. Zudem sind die Matrixbedingungen der stationären Phase problematisch. Trägermaterialien können noch in trockener Form gehandhabt werden. Somit sind Untersuchungen im Vakuum möglich. Allerdings muss dabei berücksichtigt werden, dass dies nicht das übliche Arbeitsmedium eines Anionenaustauscherharzes ist. Eine solche Phase neigt zum Schrumpfen außerhalb der Eluentmatrix. Die beobachteten Strukturen sind demnach nicht immer die, die innerhalb einer einsatzbereiten Säule vorherrschen. Noch drastischer ist dies bei Latexpartikeln, die im Größenbereich von Zehntel μm liegen. Nicht nur, dass sich diese Latexpartikel schlecht bis überhaupt nicht isolieren lassen, Latexpartikel neigen auch dazu, ihre Morphologie außerhalb des Arbeitsmediums stark zu verändern. So sind zur Untersuchung einer Latexemulsion eher solche Verfahren geeignet, die es erlauben, Latexpartikel innerhalb von wässrigen Medien zu vermessen.

In den nachfolgenden Kapiteln sollen instrumentelle Methoden vorgestellt werden, die es erlauben, gezielt Informationen über Größe und Morphologie von Latexpartikeln zu erhalten. Besonders ausführlich wird hier unter anderem auf die Photonenkorrelationsspektroskopie und Rasterkraftmikroskopie eingegangen. Dies ist darin begründet, dass sich diese Verfahren besonders zur Analyse von Latexpartikeln eignen. Auf der Seite der Trägermaterialien und Monolithen spielt die Rasterelektronenmikroskopie die wichtigste Rolle. Sie ist weit verbreitet und wohlbekannt.

5.1 Einzelpartikelmessverfahren

Die Einzelpartikelmessverfahren zeichnen sich besonders durch die hohe Auflösung sowie die hohe Empfindlichkeit auch für Partikel außerhalb der Hauptpopulation aus. Dies ist nötig, da zwar monodisperse Populationen erwünscht sind, dies aber nicht als generelle Eigenschaft einer Synthese angesehen werden kann. Prinzipiell können mit solchen Verfahren auch Konzentrationsbestimmungen durchgeführt werden. Allerdings sind solche Verfahren meist auf kleine Größenbereiche beschränkt.

5.1.1 Abbildende Methoden

Die abbildenden Methoden ermöglichen eine Visualisierung der untersuchten Objekte. Man erhält sowohl ein Bild der Struktur sowie, je nach Methode, weitere physikalische Daten des zu untersuchenden Objektes. Eine Übersicht über die Auflösung der einzelnen Methoden ist in Abbildung 5.1 auf der nächsten Seite gezeigt.

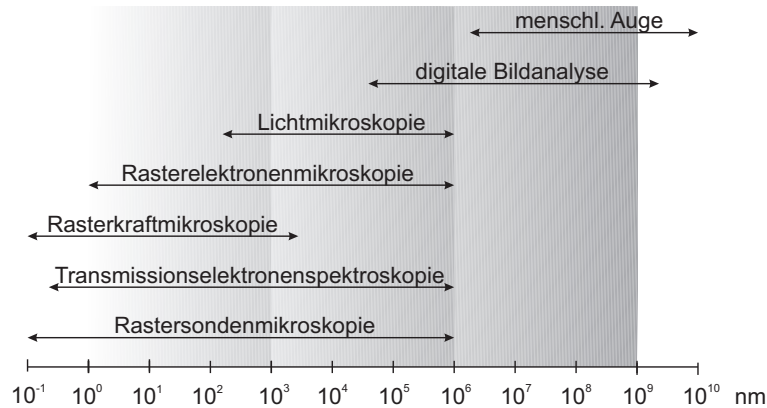


Abbildung 5.1: Übersicht des dynamischen Messbereiches der einzelnen abbildenden Methoden, nach[116].

5.1.2 Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopie gehört zu den ältesten Untersuchungsverfahren. Hiermit wurde es erstmals im 16. Jahrhundert möglich, Untersuchungsobjekte vergrößert darzustellen. Unter Lichtmikroskop versteht man ein Mikroskop, das ein Objekt durch optische Abbildung mit Linsen vergrößert. Das vom Objekt kommende Licht wird durch eine Kombination von mindestens zwei Linsensystemen, dem Objektiv und dem Okular, optisch abgebildet. Dabei bildet zunächst das Objektiv das Objekt in ein reales Zwischenbild ab, welches durch das Okular analog zur Lupe vergrößert betrachtet wird. Die Objektive sind in der Regel wechselbar, sodass die Vergrößerung der jeweiligen Aufgabenstellung angepasst wird. Ein Objektivrevolver ermöglicht den schnellen Objektivwechsel durch Drehen des jeweils gewünschten Objektivs in den Strahlengang.

Man unterscheidet die Durchlichtmikroskopie, bei der das Objekt transparent oder sehr dünn ist und von der dem Objektiv abgewandten Seite beleuchtet wird, und die Auflichtmikroskopie. Bei dieser wird durch Beleuchtung von der dem Objektiv zugewandten Seite die Oberfläche des Objekts untersucht. Bei der Durchlichtmikroskopie unterscheidet man außer der normalen Hellfeldmikroskopie, Dunkelfeldmikroskopie und Phasenkontrastmikroskopie.

Die Wellenlänge von Licht beschränkt nach den Gesetzen der Optik die Auflösung des Lichtmikroskops auf etwa 0,3 Mikrometer. Zur Erhöhung der Auflösung kann entweder UV-Licht verwendet werden oder zwischen Objekt und Objektiv wird Öl gegeben (Ölimmersionsmikroskop), wodurch das Mikroskop auch lichtstärker wird.

Antoni van Leeuwenhoek hat als erster ein Lichtmikroskop gebaut und wissenschaftlich genutzt. Der Jenaer Physiker *Ernst Abbe* erarbeitete wesentliche wissenschaftliche Grundlagen zum Bau von Mikroskopen und produzierte zusammen mit *Carl Zeiss* Mikroskope in dessen optischen Werkstätten.

5.1.3 Elektronenmikroskopie

Ein Elektronenmikroskop ist ein Mikroskop, welches das Innere oder die Oberfläche einer Probe mit Elektronen abbilden kann. Da schnelle Elektronen eine sehr viel kleinere Wellenlänge als sichtbares Licht haben (Welle-Teilchen-Dualismus) und die Auflösung eines Mikroskops durch die Wellenlänge begrenzt ist, kann mit einem Elektronenmikroskop eine deutlich höhere Auflösung, derzeit etwa 0,1 nm, erreicht werden als mit einem Lichtmikroskop, das eine Auflösung von etwa 200 nm erreicht. Die Hauptbestandteile eines Elektronenmikroskops sind: Die Elektronenkanone, die die freien Elektronen in einer Kathode erzeugt und in Richtung einer ringförmig um die Strahlachse liegenden Anode beschleunigt. Als Elektronenquelle dient ein Wolframdraht. Zwischen Anode und Kathode liegt eine Hochspannung, die je nach Mikroskop zwischen wenigen kV bis zu 3 MV variiert.

Zudem kommen Elektronenlinsen zum Einsatz, die die Flugbahnen der Elektronen ablenken können. Meistens werden magnetische Linsen verwendet, in der Elektronenkanone zum Teil auch elektrostatische. Elektronenlinsen haben die gleiche Funktion wie Glaslinsen im Lichtmikroskop. Während die Brennweite der Glaslinsen festliegt, ist sie bei Elektronenlinsen regelbar. Deshalb enthält ein Elektronenmikroskop im Gegensatz zu einem Lichtmikroskop keine austauschbaren oder verschiebbaren Linsensysteme, wie etwa das Objektiv beziehungsweise das Okular eines Lichtmikroskops.

Ein Vakuumsystem dient dazu, dass die Elektronenquelle arbeiten kann und die Elektronen auf ihrem Weg nicht durch eine Kollision mit Luftmolekülen behindert werden.

Durch eine Probenhalterung wird eine stabile Lage der Probe garantiert. Daneben sind oft Manipulationsmöglichkeiten erwünscht, von denen je nach Art des Probenhalters unterschiedliche Kombinationen realisiert werden: Verschiebung, Drehung, Verkipfung, Heizung, Kühlung, Dehnung etc..

Üblicherweise kommen Detektoren zum Einsatz, die die Elektronen selbst oder sekundäre Signale registrieren.

Da die Proben im Vakuum betrachtet werden müssen, kann kein lebendes Material untersucht werden. Die aufwändige Vorbereitung der Proben kann zu Artefakten führen. Dabei handelt es sich um Strukturen, die nur durch die Vorbereitung entstanden sind und nichts mit dem eigentlichen Objekt zu tun haben, was die Auswertung der Bilder erschwert. Darüber hinaus können in der Transmissionselektronenmikroskopie die Materialeigenschaften durch die Nähe der Oberflächen von denen kompakter Proben abweichen. Ein weiteres Problem ist die Schädigung der Proben durch den Elektronenstrahl, beispielsweise durch Erwärmung oder Wegstoßen ganzer Atome nach Kollision mit den schnellen Elektronen. Inzwischen ist die Technik soweit gereift, dass es möglich ist, auch feuchte Proben bzw. unbesputtertes Material im REM zu betrachten (ESEM, engl. *environmental scanning electron microscopes*). Bei genauer Kenntnis der Bedienung der technischen Parameter des Rasterelektronenmikroskops lässt es sich auch weitgehend zerstörungsfrei arbeiten. Elektronenmikroskope, insbesondere die Transmissionselektronenmikroskopie, sind außerdem sehr teuer in Anschaffung und Unterhalt.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, steht auch für Transmissionselektronenmikroskop) ist eine Betriebsart für Elektronenmikroskope, die eine direkte Abbildung der Probe mit Hilfe von Elektronenstrahlen ermöglicht.

Die Elektronen durchstrahlen das Probenmaterial, das zu diesem Zweck entsprechend dünn sein muss. Je nach Ordnungszahl der Atome, aus denen die Probe besteht, der Höhe der Beschleunigungsspannung und der gewünschten Auflösung kann die sinnvolle Probendicke von wenigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern reichen. Typische Beschleunigungsspannungen von TEM sind 80–400 kV, wobei der Bereich unter 200 kV eher für die Untersuchung biologischer Materialien benutzt wird. In der Regel verwendet man hier 80–120 kV, während materialwissenschaftliche Aufgaben eher mit 200 kV oder höheren Spannungen gelöst werden. Die höchste benutzbare Beschleunigungsspannung ist ein wesentliches Leistungsmerkmal eines TEM.

Je höher die Ordnungszahl und je niedriger die Beschleunigungsspannung sind, desto dünner muss die Probe sein. Auch für hochauflösende Abbildungen ist eine dünne Probe erforderlich. Die von der Elektronenquelle gelieferten Elektronen werden vom Kondensor-Linsensystem so abgelenkt, dass sie den zu beobachtenden Probenabschnitt gleichmäßig ausleuchten und alle etwa parallel zueinander auf die Probe einfallen.

In der Probe werden die Elektronen gestreut, das heißt ihre Bewegungsrichtung ändert sich. Teilweise verlieren sie dabei auch Bewegungsenergie. Elektronen, die die Probe unter dem selben Winkel verlassen, werden in der hinteren Brennebene der Objektivlinse in einem Punkt fokussiert.

Man kann nun in dieser Ebene mit einer Blende, Objektivblende beziehungsweise Kontrastblende, nur die Elektronen passieren lassen, die nicht gestreut wurden. Da Atome mit höherer Ordnungszahl sowie dickere Probenbereiche stärker streuen, wird der entstehende Kontrast Massendickenkontrast genannt. Der Kontrast kristalliner Proben folgt komplizierteren Gesetzmäßigkeiten und wird als Beugungskontrast bezeichnet.

Die hochaufgelöste Abbildung der Atomanordnung in kristallinen Proben (HRTEM, engl. *high resolution transmission electron microscopy*) beruht auf dem Phasenkontrast, wobei die Kohärenz der Elektronenwelle ausgenutzt wird. Mit dem HAADF-Signal (engl. *high angle annular dark field*) des Raster-Transmissionselektronenmikroskops lässt sich hingegen eine inkohärente hochauflösende Abbildung erzielen.

Das Projektiv-Linsensystem wirft das vom Objektiv-Linsensystem erzeugte erste Zwischenbild weiter vergrößert auf einen Detektor. Als solcher kommt beispielsweise ein Leuchtschirm zur direkten Beobachtung in Frage, der meistens mit fluoreszierendem Zinksulfid beschichtet ist. Falls das Bild aufgezeichnet werden soll, verwendet man fotografischen Film (engl. *image plates*) oder eine CCD-Kamera (engl. *charge coupled device*). CCD-Elemente würden durch direktes Aussetzen der recht hochenergetischen Strahlelektronen schnell zerstört werden, daher wird die Elektronenintensität zunächst mit einem Szintillator in Licht umgesetzt, das dann über eine Transferoptik, meist Lichtleitfaserbündel, zum CCD-Chip geführt wird.

Durch eine Änderung des Projektiv-Linsensystems kann anstatt des Zwischenbildes auch die Fokusebene der Objektiv-Linse vergrößert abgebildet werden. Man erhält so ein Elektronenbeugungsbild, mit dessen Hilfe sich die Kristallstruktur der Probe bestimmen lässt.

Bei der energiegefilterten Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM) wird die durch den Probendurchgang geänderte Bewegungsenergie der Elektronen ausgenutzt, um chemische Aussagen über die Probe, etwa die Verteilung der Elemente, treffen zu können.

Rasterelektronenmikroskopie

Als Rasterelektronenmikroskop (REM) (engl. *scanning electron microscope* (SEM)) bezeichnet man ein Elektronenmikroskop, bei dem ein Elektronenstrahl in einem bestimmten Muster über das vergrößert abzubildende Objekt geführt wird und Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Objekt zur Erzeugung eines Bildes vom Objekt genutzt werden.

Die mit einem Rasterelektronenmikroskop erzeugten Bilder sind Abbildungen der Objektoberflächen und sie weisen im Vergleich zu Bildern, die mit lichtoptischen Durchlichtmikroskopen erzeugt werden, eine höhere Schärfentiefe auf. Der maximale theoretische Vergrößerungsfaktor liegt etwa bei 500000:1, während er bei der Lichtmikroskopie bei etwa 2000:1 liegt.

Das Rasterelektronenmikroskop basiert auf der Abrasterung der Objektoberfläche mittels eines feingebündelten Elektronenstrahls. Der komplette Vorgang findet normalerweise im Hochvakuum statt, um Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Luft zu vermeiden.

Der Elektronenstrahl wird in einer Elektronenquelle erzeugt. Dabei handelt es sich meist um einen haarnadel-förmig gebogenen Draht aus Wolfram oder LaB₆. Dieser Draht wird erhitzt und emittiert Elektronen, die dann in einem elektrischen Feld mit einer Spannung von typischerweise 8–30 kV beschleunigt werden. Moderne Geräte haben eine Feldemissionselektronenkanone (FEG, engl. *field emission gun*), diese besteht aus einer sehr feinen Spitze, aus der die Elektronen heraustunneln. Instrumente mit einer solchen Quelle zeichnen sich durch besonders gute Bildqualität aus.

Mit Hilfe von Magnetspulen wird der Elektronenstrahl auf einen Punkt auf dem Objekt fokussiert. Der Primärelektronenstrahl wird wie bei einem Fernseher zeilenweise über die Oberfläche des Objekts geführt. Trifft der Elektronenstrahl auf das Objekt, sind verschiedene Interaktionen möglich, deren Detektion Informationen über die Beschaffenheit des Objekts geben können.

Die Intensität des detektierten Signals an dem Punkt, auf den der Elektronenstrahl fokussiert ist, wird als Grauwert in dem entsprechenden Pixel auf dem Bildschirm dargestellt. Nach einer kurzen Zeit wird der Elektronenstrahl zum nächsten Punkt bewegt und die Messung wiederholt. So wird die Objektoberfläche zeilenweise analysiert.

Die meistgenutzte Informationsquelle sind von Primärelektronen angeregte Elektronen aus dem Objekt, die dieses verlassen. Diese so genannten Sekundärelektronen (SE) haben eine Energie von einigen eV und werden von einem so genannten Everhart Thornley Detektor detektiert. Der Kontrastmechanismus bei Sekundärelektronen basiert darauf, dass in erhobenen Teilen des Objekts mehr Sekundärelektronen das Objekt verlassen, sodass diese Bereiche hell erscheinen. Das Volumen, in dem SE generiert werden, ist vergleichsweise klein, daher erlauben Sekundärelektronenbilder eine sehr hohe Auflösung im Bereich weniger Nanometer.

Ein weiteres häufig genutztes Verfahren ist die Detektion von zurückgestreuten Elektronen (BSE, engl. *backscattered electrons*). Diese vom Objekt reflektierten Primärelektronen haben eine Energie von einigen keV. Das Volumen, in dem es zu derartigen Interaktionen kommt, hängt stark von der Beschleunigungsspannung und vom Objektmaterial ab, bei 20 kV liegt es bei etwa 1 μm , daher haben BSE-Bilder eine schlechtere Auflösung. In BSE-Bildern erscheinen tief liegende Bereiche des Objekts dunkel, zusätzlich hängt die Intensität von der Ordnungszahl des Materials ab. Schwere Elemente sorgen für eine starke Rückstreuung, sodass entsprechende Bereiche hell erscheinen, was Rückschlüsse auf die chemische Natur des Objektmaterials ermöglicht.

Weitere Interaktionsmechanismen sind die Erzeugung von Augerelektronen und Röntgenstrahlen. Letztere können mittels Energiedispersiver-Röntgenstrahlen-Analyse (EDX, engl. *energy dispersive x-ray analysis*) Informationen über die stoffliche Zusammensetzung des Objekts geben.

5.1.4 Rastersondenmikroskopie

Rastersondenmikroskopie (SPM, engl. *scanning probe microscopy*) ist der Überbegriff für alle Arten der Mikroskopie, bei der das Bild nicht mit einer einzelnen Aufnahme erzeugt wird. Stattdessen wird die zu untersuchende Probe mittels einer Sonde in einem Rasterprozess Punkt für Punkt abgetastet. Der Begriff Sonde ist hierbei nicht wörtlich als ein materielles Gebilde zu verstehen. Es kann sich dabei zum Beispiel auch um den Fokus eines Laser- oder Elektronenstrahls handeln. Die sich für jeden einzelnen Punkt ergebenden Messwerte werden dann zu einem einzigen, digitalen Bild zusammengesetzt. Die gegenwärtig am stärksten etablierten Methoden der Rastersondenmikroskopie sind:

- Rasterelektronenmikroskopie, Abk. REM, engl. *scanning electron microscope* (SEM), siehe Kapitel 5.1.3 auf der vorherigen Seite
- Rastertunnelmikroskopie, Abk. RTM, engl. *scanning tunneling microscope* (STM), siehe Kapitel 5.1.4
- Rasterkraftmikroskopie, Abk. RKM, engl. *atomic force microscope* (AFM, auch SFM), siehe Kapitel 5.1.4 auf der nächsten Seite
- Optische Rasternahfeldmikroskopie, engl. *scanning near-field optical microscope* (SNOM, auch NSOM)
- Konfokalmikroskopie, engl. *confocal laser scanning microscopy* (CLSM)

Rastertunnelelektronenmikroskopie (RTM)

Das Rastertunnelmikroskop oder Rastertunnelelektronenmikroskop (abgekürzt RTM, oder STM von englisch *scanning tunnelling microscope*) ist ein Mikroskop, das in der Oberflächenphysik eingesetzt wird und ein Objekt durch Abtasten abbildet.

Bei diesem indirekten Abbildungsverfahren wird eine elektrisch leitende Spitze systematisch in einem Raster über das Untersuchungsobjekt gefahren. Sowohl Nadel als auch Objekt sind von Elektronenwolken umgeben. Der Abstand zwischen dem Objekt und der Spitze wird nun so gering gehalten, dass die Elektronen zwischen der Spitze und dem Objekt durch einen quantenmechanischen Tunneleffekt ausgetauscht werden. Dies geschieht üblicherweise bei einer Entfernung von unter 1 nm.

Ein STM arbeitet im Nahfeld-Modus, das heißt der Abstand der Spitze von der Probe bzw. die Auflösung des Mikroskops sind geringer als die Wellenlänge der Tunnelelektronen.

Wird nun eine elektrische Spannung, auch Bias genannt, zwischen dem Untersuchungsobjekt und der Spitze angelegt, so kann ein Strom, der so genannte Tunnelstrom fließen. Die Stärke dieses Stroms hängt sehr stark vom Abstand der Nadel zum Objekt ab. Für jeden Rasterpunkt lässt sich so der Abstand der Nadel zum Objekt rekonstruieren, wodurch ein dreidimensionales Bild des Objektes hergestellt werden kann. Dieses Verfahren wird als *constant height method* (CHM) bezeichnet, da die absolute Höhe der Spitze nicht verändert wird.

Eine andere Methode der Abbildung besteht darin, die Höhe der Spitze fortlaufend so zu verändern, dass der Strom konstant bleibt (CCM, engl. *constant current method* oder CGM, engl. *constant gap width method*). Ist der Strom konstant, so ist auch der Abstand konstant. Somit lässt sich nun über die Position der Spitze das dreidimensionale Bild der Oberfläche rekonstruieren. Die Auflösung ist bei diesem Verfahren so hoch, dass die atomare Struktur der Oberfläche sichtbar wird.

Beiden Methoden ist gemeinsam, dass die Messspitze linienhaft über die Probe bewegt wird, bevor sie lateral versetzt eine benachbarte Linie erfasst. Hieraus ergibt sich ein Linienraster auf der Oberfläche. Neben dem Aufsetzen der Spitze hat CHM den Nachteil, dass sich die Spitze bei Vertiefungen so weit entfernen kann, dass der Strom nicht mehr messbar ist. Deshalb ist es sinnvoller, den Abstand beim Rastern so zu variieren, dass der Tunnelstrom konstant bleibt (CCM).

Eine weitere Anwendung des Rastertunnelmikroskops ist die gezielte Veränderung eines Objektes. Hierbei wird die Nadel an die gewünschte Stelle des Objektes gebracht. Durch Anlegen einer (im Vergleich zur Abbildungsrasterung) hohen Spannung kann man nun Atome aus der Oberfläche lösen und an die Spitze kleben. Wird die Spitze nun von der Probe weggezogen, so reißt das Atom aus der Oberfläche heraus. An der neuen Position kann es anschließend durch ein sehr kurzes Anlegen einer hohen Spannung wieder abgelegt werden.

Das erste erfolgreiche Experiment zum Nachweis eines abstandsabhängigen Tunnelstromes konnte am 18. März 1981 durchgeführt werden. Die beiden Physiker, *Gerd Binnig* und *Heinrich Rohrer*, die das Experiment durchführten und das Rastertunnelmikroskop letztlich auch zum einsetzbaren Instrument machten, erhielten hierfür 1986 den Nobelpreis in Physik.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop (engl. *atomic force microscope*, Abkürzungen RKM, AFM) ist ein 1986 von *Gerd Binnig*, *Calvin Quate* und *Christoph Gerber* entwickeltes Mikroskop zur mechanischen Abtastung von Oberflächen auf der Nanometerskala. Dabei wird eine an einer Blattfeder befestigte Nadel, dem so genannten Cantilever, zeilenweise über die Oberfläche geführt. Durch die Struktur der Oberfläche wird dabei die Blattfeder verbogen. Die Auslenkung kann mit kapazitiven oder typischerweise optischen Sensoren gemessen werden. Der Krümmungsradius der Spitzen beträgt dabei normalerweise 10–20 nm, was je nach Rauheit der Probenoberfläche laterale Auflösungen von 0,1–10 nm erlaubt. Zur exakten Bewegung der Nadel über die Probe dienen Piezostellelemente, mit deren Hilfe Scanbereiche von bis zu 100x100 μm untersucht werden können. Die Scangeschwindigkeit liegen üblicherweise um 1 Hz, was bedeutet, dass pro Sekunde eine Zeile hin- und wieder zurückgescannt wird. Bei normalen Bildauflösungen von 250x250 bis 500x500 Bildpunkten ergibt sich somit eine Messdauer von ungefähr zehn Minuten pro Bild.

Eine Messspitze (engl. *tip*), die sich auf einem elastisch biegsamen Hebelarm befindet, wird als Messsonde in geringem Abstand über die Probenoberfläche geführt. Ein piezoelektrischer Scanner bewegt hierfür entweder die Spitze über die Probe oder die Probe unter der feststehenden Spitze. Die Verbiegungen des Hebelarms, hervorgerufen durch Kräfte zwischen Probe und Spitze, werden hochaufgelöst gemessen, indem ein Laserstrahl auf die Spitze gerichtet wird und der reflektierte Strahl mit einem Fotodetektor aufgefangen wird. Die Verbiegungen des Hebelarms geben Aufschluss über die Oberflächeneigenschaften der Probe. Ein wichtiges Element

eines Rasterkraftmikroskops ist der Controller, der die Bewegung des Scanners und der Probe bzw. Spitze steuert und die Signale auswertet. Die Bedienung des Geräts wird erleichtert, wenn die Positionierung des Lasers und der Spitze durch ein lichtoptisches Mikroskop unterstützt wird.

Das RKM kann in verschiedenen Betriebsmodi betrieben werden:

- **Kontakt-Modus:** Die Abtastnadel ist in direktem Kontakt mit der Probenoberfläche. Da das Pauli-Prinzip ein Überlappen der Atomorbitale der Spitze und der Probenoberfläche verbietet, entstehen starke abstoßende Kräfte. Es gibt zwei unterschiedliche Methoden des Abrasterns der Probe. Erstens mit konstanter Höhe (engl. *constant height mode*): Bei dieser Methode wird die Spitze in konstanter Höhe über die Probe geführt. Wenn die Spitze über eine Erhöhung fährt, lenkt der Hebelarm aus. Der Grad der Auslenkung wird aufgezeichnet und ist ein Maß für die Topographie der Oberfläche. Zweitens mit konstanter Kraft (engl. *constant force mode*): Bei dieser Messmethode bleibt die Kraft zwischen Spitze und Probe gleich. Um das zu erreichen, muss die Auslenkung des Cantilevers konstant bleiben. Dafür wird die absolute Entfernung zwischen dem Cantilever und der Probe entsprechend der Oberflächenstruktur ausgeregelt. Diese Bewegung des Cantilevers bildet dann die Topographie der Oberfläche ab.
- **Nicht-Kontakt-Modus:** Die Blattfeder, an der die Abtastnadel befestigt ist, wird zu Schwingungen angeregt und schwebt über der Probenoberfläche. Je nachdem, in welchen Umgebungsbedingungen die Messung abläuft, treten unterschiedliche Kräfte auf. Im Vakuum wirken zwischen Nadel und Probe nur anziehende Van-der-Waals-Kräfte. Bei Messungen in Flüssigkeiten können daneben noch sehr komplexe andere Wechselwirkungen aufgrund der in der Flüssigkeit gelösten Ionen auftreten (engl. *solvation-forces, double layer forces*).

Darüber hinaus können mit dem AFM neben der reinen Oberflächentopographie einer Probe auch weitere physikalische Eigenschaften untersucht werden:

- **MFM** (engl. *magnetic force microscopy*): Sie dient zur Untersuchung der lokalen Magnetstärke in der Probe und wird z.B. bei der Entwicklung von Computerfestplatten eingesetzt. Die verwendete Abtastnadel ist dabei zusätzlich mit einem ferromagnetischen Material beschichtet. Die Messung erfolgt dann für jede Bildzeile in zwei Durchläufen: Im ersten Durchlauf wird mit einem der oben beschriebenen Messmodi zunächst das Höhenprofil der Probe ermittelt. Danach wird im zweiten Durchlauf dieses Oberflächenprofil der Probe noch einmal abgefahren, und zwar so, dass die Messnadel einen konstanten Abstand zur Oberfläche aufweist, üblicherweise mit einem Abstand unter 100 nm. Die gesammelten Informationen kommen nun nicht mehr durch eine mechanische Auslenkung der Messnadelspitze zu Stande, sondern durch die je nach lokaler Feldstärke unterschiedlich stark wirkenden magnetischen Anziehungskräfte.
- **LFM oder FFM** (engl. *lateral bzw. friction force measurement*): Während des Abrasterns der Oberfläche wird das Verkippsignal des Cantilevers aufgezeichnet. Abhängig von der Reibung zwischen Abtastnadel und Oberfläche verkippt der Cantilever unterschiedlich stark. Dadurch können Gebiete unterschiedlicher Reibung unterschieden und somit Aussagen über die Materialzusammensetzung in der Probenoberfläche getroffen werden.
- **Kraft-Abstands Kurven:** Hier wird das AFM nicht zum Aufnehmen eines Bildes verwendet, sondern um die Probe an einer Stelle zu untersuchen. Der Cantilever wird dabei einmal abgesenkt, mit definierter Kraft aufgedrückt und wieder von der Probe entfernt. Gleichzeitig wird in Abhängigkeit vom Weg die auf die Messnadel wirkende Kraft gemessen. Aus den entstandenen Kurven lassen sich dann zum Beispiel Rückschlüsse auf Adhäsionskräfte gewinnen oder auch über den Aufbau von Molekülen. Moleküle, die zieharmonikaartig gefaltet sind, lassen sich beispielsweise über solche Zugversuche schrittweise entfalten. Die zugehörige Kraft-Abstands-Kurve zeigt dann einen treppenförmigen Verlauf, an dem sich ablesen lässt, dass einzelne Bindungen aufbrechen.

5.2 Partikelkollektivmessverfahren

Im Gegensatz zu Einzelpartikelmessverfahren betrachten die Kollektivmessverfahren die Gesamtheit der Partikel innerhalb eines festgelegten Volumens. So werden Informationen über die Population erhalten. Zu diesen Methoden zählen nicht nur spektroskopische, sondern auch physikalische Trennverfahren.

5.2.1 Digitale Bildanalyse

Die digitale Bildanalyse dient zur Bestimmung der Konzentration und Größe von Partikeln. Dazu durchströmen die Partikel eine Messzelle, die aus einer durchsichtigen Kapillare besteht. In regelmäßigen Abständen wird durch einen Xenon-Blitz senkrecht zur Flussrichtung der Kapillare ein digitales Bild einer CCD-Kamera aufgenommen. Die so erhaltenen Daten werden über eine Software ausgewertet und somit Informationen über Größe und Konzentration erhalten.

5.2.2 Coulter-Counter-Verfahren

Das Coulter Messprinzip ist ein elektrochemisches Messverfahren. Der schematische Aufbau einer verwendeten Messzelle ist in Abbildung 5.2 auf der nächsten Seite dargestellt. Hierbei wird die Änderung der Leitfähigkeit registriert, die beim Durchtritt eines Partikels durch die Kapillaröffnung einer Messzelle auftritt. Die Messkapillare taucht dabei in eine Suspension aus Elektrolytlösung spezifischer Leitfähigkeit und Partikeln ein. Die Messzelle ist durch eine feine Kapillare mit der Elektrolytlösung verbunden. Eine Leitfähigkeitsänderung wird dann registriert, wenn ein Partikel in die Kapillare eintritt und durch sein Eigenvolumen Elektrolytlösung verdrängt. Damit Partikel in die Kapillare gelangen, wird vor der Leitfähigkeitsmessung aus der Messzelle ein definiertes Volumen entfernt. Durch den hydrostatischen Druck strömen die Elektrolytlösung und die darin enthaltenen Partikel in die Messzelle.

Wird die spezifische Leitfähigkeit Φ gemessen, kann über folgende Gleichung eine Korrelation zur enthaltenen Partikelgröße hergeleitet werden.

$$\Delta R = \Phi \frac{V}{A^2} \quad (5.1)$$

Dabei ist A die Querschnittsfläche der Kapillare und V das Partikelvolumen. Der Einsatzbereich des Verfahrens erstreckt sich über einen Größenbereich von 0,4 bis 2000 μm .

5.2.3 Dynamische Laserlichtstreuung (Dynamic Light Scattering)

Die Größenbestimmung kleiner Partikel mittels **Laserlichtstreuung** (engl. *dynamic light scattering*) ist ein wichtiges Instrument zur schnellen Analyse von Partikelgrößen. Der Einsatzbereich ist auf Partikelgrößen zwischen 1-1000 nm beschränkt. Dieses Verfahren wurde in den siebziger Jahren entwickelt und ist auch unter dem Namen Photonenkorrelationsspektroskopie oder Intensitätskorrelationsspektroskopie bekannt. Bei der Laserlichtstreuung misst man die Schwankung der Streulichtintensität, die durch die Bewegung der streuenden Teilchen in der Suspension verursacht wird. Aus dem gemessenen Diffusionskoeffizienten D kann man die Partikelgröße ableiten.

Da die Teilchen der Brown'schen Molekularbewegung unterliegen, sind diese ständig in Bewegung. Das mittlere Verschiebungsquadrat $|x^2|$ in einer bestimmten Beobachtungszeit wird durch die Einstein-Smoluchowski-Gleichung bestimmt:

$$|x^2| = 6Dt \quad (5.2)$$

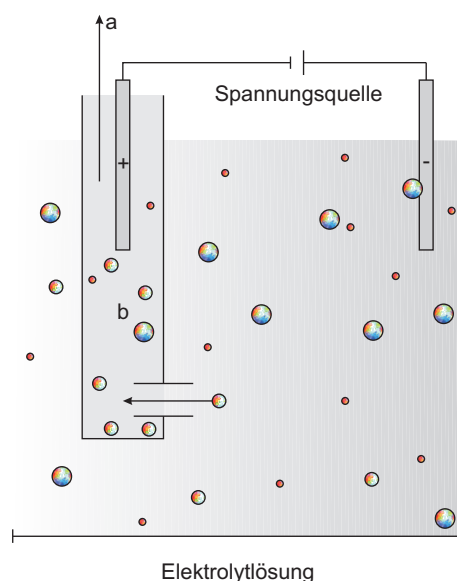


Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau einer Coulter Messzelle, nach[117]. a. Absaugen eines definierten Probenvolumens. b. Messkapillare.

Kombiniert man Gleichung 5.2 auf der vorherigen Seite mit dem Stokes'schen Gesetz, erhält man den Diffusionskoeffizienten. D ist die Diffusionskonstante, η ist die Viskosität des Mediums und R_h ist der hydrodynamische Radius der streuenden Teilchen.

$$R_H = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad (5.3)$$

Die Fluktuation der Teilchenposition durch die Brown'sche Molekularbewegung führt zu Fluktuationen im Intensitätsspektrum des Streulichtes. Eine Lageveränderung x des streuenden Partikels während der Messzeit führt zu der gleichen Intensitätsveränderung, wie sie im statistischen Falle durch die Interferenz des Streulichtes von Teilchen entstehen würde, die den Abstand x voneinander haben. Die Messungen wurden an einem Coulter® N4 Plus vorgenommen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.3 auf der nächsten Seite gezeigt. Hier durchdringt der Laserstrahl des Helium-Neon-Lasers die Probenzelle. Unter einem Winkel von 90° wird die Intensität der Streustrahlung detektiert (Einzelphotonenzählung). Innerhalb eines Messintervalls wird eine Momentaufnahme der Intensitätsverteilung erstellt und in den 32 Kanälen des Autokorrelators abgelegt. Die Auswertung der Signale erfolgt durch die Berechnung der Autokorrelationsfunktion aus der Intensität der Streustrahlung.

Autokorrelationsfunktion

Die **Autokorrelationsfunktion** bestimmt aus dem Diffusionskoeffizienten den hydrodynamischen Radius der Partikel. Die Autokorrelationsfunktion ($I \sim E^2$) ist eine Funktion zweiter Ordnung. Diese liefert eine Aussage über die Korrelation eines Intensitätszustandes zum Zeitpunkt $(t + \tau)$ mit dem Zustand zum Zeitpunkt t . Die Zeit τ wird in Zeitintervalle τ^* unterteilt, während der die den Fotomultiplier erreichenden Photonen gezählt werden. Ihre Zahl wird gespeichert. Im Korrelator werden insgesamt 32 dieser Signale in einem Schieberegister abgelegt, wobei zunächst für jedes neu ankommende Signal das jeweils älteste aus dem Register entfernt wird. Anschließend erfolgt eine Multiplikation des neuen Signals mit allen im Schieberegister gespeicherten Signalen. Zum Abschluss werden die Produkte aufsummiert, sodass sich die Autokorrelationsfunktion aufbaut.

Da die Fluktuation des Intensitätssignals mit statistischer Wahrscheinlichkeit auftritt, ergibt sich eine exponen-

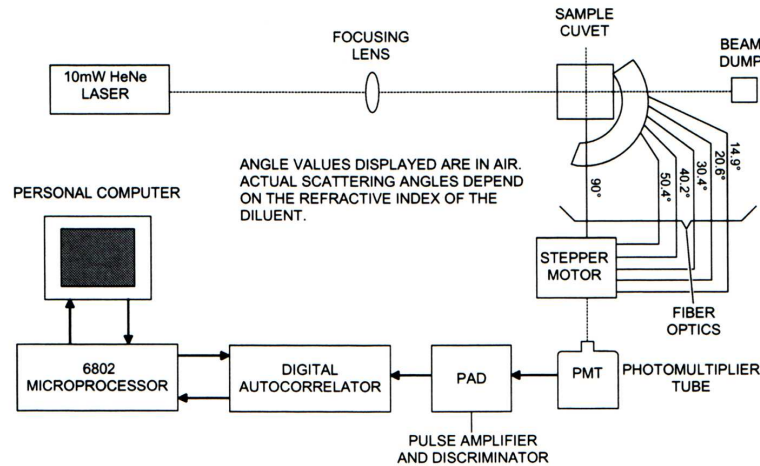


Abbildung 5.3: Schematischer Aufbau des Coulter® N4 Plus zur Partikelgrößenbestimmung durch Laserlichtstreuung[118].

tiell abklingende Autokorrelationsfunktion. Zur Auswertung wird die Funktion normiert.

$$g_2(t, t + \tau) = \frac{G_2(t, t + \tau)}{|I|^2} \quad (5.4)$$

Anschließend erfolgt eine Umrechnung in die normierte Autokorrelationsfunktion erster Ordnung (Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes).

$$g_2(t, t + \tau) = 1 + |g_1(t, t + \tau)|^2 \quad (5.5)$$

$$g_1(t, t + \tau) = e^{-\frac{\tau}{t_c}} \quad (5.6)$$

Aus dem Anstieg der Autokorrelationsfunktion in logarithmischer Auftragung folgt die charakteristische Zeit t_c der Fluktuation. Sie liefert die Zeit, in der ein Teilchen aufgrund der Brownschen Molekularbewegung im Mittel die Strecke $\frac{1}{K}$ zurückgelegt hat (mittleres Verschiebungsqadrat). Der Wellenzahlvektor K ist gerade die Strecke, die zwischen zwei streuenden Teilchen liegen muss, um eine Änderung der Streulichtintensität beobachten zu können. Diese Zeit wird durch die Diffusionskonstante bestimmt, die die charakteristische Zeit normiert.

$$t_c = \frac{1}{DK^2} \quad (5.7)$$

Der aus D bestimmte hydrodynamische Radius stimmt für monodisperse Proben gut mit dem mittleren Radius der suspendierten Partikel überein. Für polydisperse Proben mit einer gegebenen Größenverteilung wird die Autokorrelationsfunktion durch eine Summe über verschiedene exponentielle Funktionen beschrieben. Dabei entsprechen die Abklingkonstanten t_c der Verteilungsfunktion.

Als Messergebnis kann man neben dem mittleren Teilchendurchmesser auch den **Polydispersitätsindex (PI)** erhalten. Dieses Maß für die Breite der Verteilung beschreibt mathematisch betrachtet die Abweichung zwischen der Autokorrelationsfunktion und der angepassten Korrelationsfunktion $g(\tau)$. Bei einer monodispersen Verteilung würden sich beide Funktionen genau decken. Daraus errechnet sich ein Wert von Null für den Polydispersitätsindex. Die Abweichung zwischen der Korrelationsfunktion und der Autokorrelationsfunktion wird mit zunehmender Breite der Größenverteilung immer größer, somit steigt der Wert für den Polydispersitätsindex. In der Praxis werden folgende Einteilungen vorgenommen:

- $PI < 0,06$ monodispers
- $0,06 \leq PI \leq 0,20$ geringe Polydispersität

- $0,20 \leq PI \leq 0,50$ breite Polydispersität
- $PI > 0,50$ Messergebnis nicht auswertbar

5.2.4 Laserbeugung

Trifft eine Lichtwelle mit der Wellenlänge λ auf ein Teilchen mit einer bestimmten geometrischen Abmessung (Idealform Kugel mit einem Durchmesser d) und einem bestimmten Brechungsindex n , so tritt eine teilweise Absenkung des Lichtes ein. Der Streuwinkel θ , das heißt der Betrachtungswinkel gegenüber der Beleuchtungsrichtung, der Brechungsindex n , die Lichtwellenlänge λ und die Teilchengröße d beeinflussen den Intensitätsverlust des einfallenden Lichtes.

$$\frac{I}{I_0} = f(\theta, n, \lambda, d) \quad (5.8)$$

Dabei ist I die Intensität des gestreuten Lichtes im Raum um das Teilchen und I_0 diejenige des einfallenden Lichtes. Das Verhältnis des Kugelumfangs und der Lichtwellenlänge ergibt den Mie-Parameter α .

$$\alpha = \frac{\pi \cdot d}{\lambda} \quad (5.9)$$

Gleichung 5.8 vereinfacht sich daher um den Faktor d und es wird folgende Gleichung erhalten:

$$\frac{I}{I_0} = f(\theta, n, \lambda) \quad (5.10)$$

α lässt sich in drei Bereiche der Streuung unterteilen:

- die Rayleigh-Streuung: $\alpha \ll 1$ (etwa 0,1). Bei den Wellenlängen des sichtbaren Lichtes entspricht das einer Teilchengröße von etwa 20 nm
- der Mie-Bereich: $0,1 < \alpha < 10$. Der Mie-Bereich gilt damit für Teilchengrößen zwischen etwa 0,02 bis 2 μm .
- Fraunhofer-Bereich: $\alpha \gg 10$. Dies ist der Bereich der geometrischen Optik und trifft für Teilchen oberhalb von 2 μm Durchmesser zu.

Der Mie-Bereich

Im Mie-Bereich ist die räumliche Winkelverteilung der Intensität für den streuenden Partikel und monochromatisches Licht eine sehr komplizierte Funktion, wodurch eine Zuordnung von Teilchengröße und Streulichtintensität nicht immer eindeutig ist. Diese Schwierigkeit kann vermieden werden, indem man weißes Licht verwendet und die Streulichtintensität in einem größeren Streuwinkel $\Delta\theta$ betrachtet.

Die Fraunhoferbeugung

Im Bereich der Fraunhoferbeugung entsteht beim Auftreffen parallelen Laserlichtes auf ein Teilchen oder ein dispergiertes Teilchenkollektiv im sogenannten Vorwärtsbereich der Streuung, das heißt bei relativ kleinen Streuwinkeln, eine ringförmige Intensitätsverteilung um die optische Achse. Die Lage der Maxima und Minima der Intensitätsverteilung wird durch die Größe, ihre Intensität durch die Anteile der streuenden Teilchen in der Probe bestimmt. Das Beugungsspektrum ist demnach charakteristisch für die Teilchengrößenbestimmung.

$$I(s, d) = I_0 \left(\frac{2 \cdot J_1(x)}{x} \right) \quad (5.11)$$

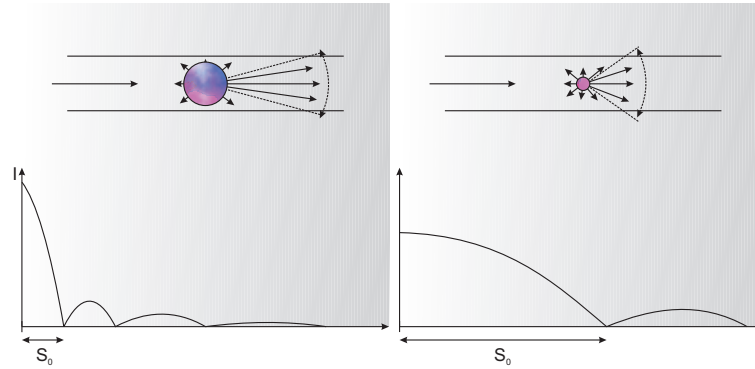


Abbildung 5.4: Einfluss der Teilchengröße auf das Beugungsbild im Falle des Fraunhofer-Bereiches. Intensität und Beugungswinkel geben Aufschluss über die Partikelgröße.

$$x = \frac{\pi \cdot d \cdot s}{\lambda \cdot f} \quad (5.12)$$

Dabei ist J_1 erster Art und erster Ordnung. Die Korngröße ist umgekehrt proportional dem Beugungswinkel und damit dem Radius der Fraunhoferschen Beugungsringe. Die Lichtintensität der Beugungsringe ist damit ein Maß für die Menge der Teilchen der entsprechenden Größe. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Aus der Intensitätsverteilung über den Streuwinkel θ beziehungsweise dem Abstand s von der optischen Achse lässt sich die Teilchengrößenverteilung berechnen.

$$I(s) = \sum_{d_{min}}^{d_{max}} N_{ges} \cdot q_0(d) \cdot I(s, d) \cdot dd \quad (5.13)$$

Dabei ist N_{ges} die Gesamtzahl der Teilchen. Eine näherungsweise Lösung dieser Integralgleichung kann mit der numerischen Quadratur erfolgen und bringt als Volumenverteilung die besten Ergebnisse.

5.2.5 Extinktionsmessverfahren

Das Messprinzip des multiwellenlängen Extinktionsmessverfahrens beruht darauf, dass Lichtstrahlen mit drei unterschiedlichen Wellenlängen das Partikelkollektiv durchdringen. Meist kommen hier nur drei Wellenlängen zum Einsatz. Die Extinktion wird durch Brechung, Beugung und Reflexion sowie Absorption der Lichtstrahlen hervorgerufen. Mit Hilfe der Lorentz-Mie-Theorie lassen sich aus den gewonnenen Daten Partikelparameter berechnen. Die Methode lässt sich für Suspensionen und Emulsionen in einem Partikelgrößenbereich von 0,1 bis 1 μm anwenden. Zusätzlich kann in Aerosolen gemessen werden, die Partikel von 0,01 bis 5 μm enthalten.

5.2.6 Siebanalyse

Die apparativ einfachste Methode zur Bestimmung von Größen und deren Verteilungskurven ist die Siebanalyse. Bei der Siebanalyse wird eine Probe bekannter Masse M_E in einzelne Massen m_i zerlegt, deren Partikelgröße durch die Trennkorngröße der entsprechenden Siebe festgelegt ist. Durch die Siebung mit einem Sieb wird festgestellt, wie viel Prozent der Probe größer (Rückstand R) oder kleiner (Durchgang D) als die Siebmaschenweite sind. Durch die Analyse mit einer Siebfolge wird eine Bestimmung der Massenanteile, der Fraktionen m_j , vorgenommen, die in den einzelnen Korngrößenintervallen zwischen jeweils zwei Sieben verschiedener Maschenweite enthalten sind. Die Massenanteile $m_i M_E^{-1}$ können durch Wägung sehr leicht bestimmt werden. Der Transport der Partikel durch die Sieböffnungen wird durch Trägheitskräfte, durch Schwerkkräfte oder durch Strömungskräfte bewirkt sein. Die Analysensiebung kann im Bereich von 5 bis 125 μm optimal eingesetzt werden.

5.2.7 Sedimentationsanalyse

Die Methode der Sedimentationsanalyse beruht auf der Trennung der Komponenten auf Grund von Dichteunterschieden durch unterschiedliche Fortbewegungsgeschwindigkeiten der Analyten. Treibende Kraft ist dabei meist die Gravitation. Moderne Verfahren wie die Fotosedimentationsanalyse ist eine Ausführungsform mit Hilfe einer Hohl-scheibenzentrifuge. Die Partikelpopulation wird dabei als Suspension auf eine rotierende Scheibe gegeben, auf der sich ein Flüssigkeitsfilm befindet. Die Zentrifugalkraft führt zur Migration der Partikel zum Scheibenäußeren. Die Zeit, die ein sphärischer Partikel mit dem Durchmesser d benötigt, um vom Startradius r_s zum Detektionsradius r_d zu gelangen, ist abhängig von der Viskosität η der flüssigen Phase, der Winkelgeschwindigkeit ω sowie dem Dichteunterschied $\Delta\rho$ zwischen Partikel und flüssigem Medium.

$$t = \frac{18\eta \ln\left(\frac{r_d}{r_s}\right)}{\omega^2 d^2 \Delta\rho} \quad (5.14)$$

5.2.8 Akustospektrometrie

Das Verfahren der Akustospektrometrie arbeitet im Bereich von 0,005 bis 100 μm Partikelgröße. Dabei wird die Probe einem Frequenzspektrum des Ultraschallbereiches ausgesetzt und dessen Schwächung registriert. Die Schwächung ist abhängig von der Partikelgröße und wird unter Berücksichtigung ausgewählter Wechselwirkungen ermittelt. Diese Wechselwirkungen sind Streuung und Umwandlung von Strahlung und Wärme. Dies wird auch Dissipation genannt. Zur Berechnung müssen Größen wie Dichte des Feststoffes sowie Dichte und Viskosität der Flüssigkeit bekannt sein. Das Verfahren wird für Online-Analysen von konzentrierten Suspensionen bis zu einem Massenanteil von 50% eingesetzt.

5.3 Chromatographische Verfahren

Zur Bestimmung der Partikelgrößen und -verteilungen können auch chromatographische Verfahren eingesetzt werden. Allerdings ist man hier auf zwei Verfahren beschränkt, da die meisten chromatographischen Verfahren auf physikalischen Wechselwirkungen beruhen. Diese Wechselwirkungen sollen aber gerade zur Partikelgrößenbestimmung nicht genutzt werden. Ein wichtiges Verfahren zur Bestimmung von Partikelgrößen ist die Größenausschlusschromatographie, ein anderes die asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung.

5.3.1 Größenausschlusschromatographie

Die Größenausschlusschromatographie (SEC, engl. *size exclusion chromatography*) ist eine Anwendung der HPLC. Sie wird zur Trennung hochmolekularer Substanzen eingesetzt. Der Hauptunterschied zu sonstigen HPLC-Methoden liegt aber darin, dass hier keine Wechselwirkung zwischen Analyt und stationärer Phase erwünscht ist. Die Trennung findet dabei durch eine Art Siebwirkung statt.

Bei der SEC kommen poröse, hochmolekulare Polymerteilchen als stationäre Phase zur Anwendung. Diese sollten eine möglichst enge Größenverteilung in Bezug auf deren Größe und Porendurchmesser besitzen. Das eingesetzte Säulenmaterial hat dabei den Vorteil, dass es lösungsmittelbeständig ist und somit eine breite Verwendung finden kann.

Da idealerweise keine Wechselwirkung zwischen Analyt und stationärer Phase vorhanden ist, erfolgt die Trennung ausschließlich durch einen Mechanismus. Die Analyten werden eluiert und mit dem Eluentenstrom auf die Säule aufgebracht. Dort erfahren hochmolekulare Analyte oberhalb des Größenausschlusses keine Retention. Sie durchqueren die Säule ohne Retention im Zwischenkornvolumen. Kleinere Teilchen hingegen, deren Größe eine Diffusion in die Poren des Säulenmaterials zulässt, zeigen Retention, da diese sich nicht mehr abhängig von dem Eluentenstrom innerhalb einer Pore bewegen. Die Verweilzeit innerhalb einer Pore führt zu Retention.

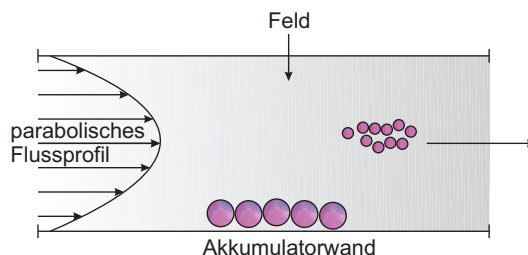


Abbildung 5.5: Schematischer Aufbau einer Messzelle der asymmetrischen Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AFFF). Die Zellenhöhe beträgt 100 bis 300 nm.

Je größer der nutzbare Raum für ein Teilchen innerhalb des Polymers ist, desto mehr wird es retardiert. Für kleine Moleküle unterhalb der Permeationsgrenze, die das selbe nutzbare Porenvolumen aufweisen, ergibt sich eine identische Retentionszeit. Trägt man diesen Sachverhalt graphisch auf, so erhält man eine Kalibrierfunktion. Da die Moleküle keine Wechselwirkung mit der stationären Phase aufweisen und die Retentionszeit nur von der Molekülgröße bestimmt wird, findet die Aufzeichnung eines in der SEC gebräuchlichen Chromatogramms vor der Totzeit bzw. im Totvolumen statt. Dies hat entscheidende Auswirkungen auf die Messbedingungen und die Anforderungen an die verwendeten Geräte. Zum einen sind die Probenvolumina gering, zum anderen muss ein konstanter Fluss gewährleistet sein. Trennungen von Größenunterschieden kleiner als 10% sind nicht möglich und es muss beachtet werden, dass eine Säulendesaktivierung eintreten kann.

Die SEC wird hierbei für die Molekulargrößen-Bestimmung eingesetzt und findet in zwei Methoden Verwendung. Als Gelfiltrationschromatographie kommen dabei wässrige Lösungsmittel und hydrophile Säulenmaterialien zum Einsatz. Bei der Gelpermeationschromatographie verwendet man hingegen unpolare organische Lösungsmittel und unpolare Packungsmaterialien. Hier kommen verschiedene Anwendungsbereiche in Frage. Hingegen ist es auch möglich, Polymere als Säulenmaterial zu bestimmen. Dabei wird die Porengrößenverteilung charakterisiert. Diese Methode der Inversen-SEC verwendet Standards mit definiertem Molekulargewicht und erlaubt Rückschlüsse aus deren Retentionsverhalten auf die Porengrößenverteilung. Somit lässt sich die SEC für kleinere Partikel und die Inverse-SEC für Partikel im Bereich der Größe üblicher Trägermaterialien einsetzen. Der Arbeitsbereich ist daher sehr groß. Von niedermolekularen Substanzen bis hin zu zehn μm -Partikeln.

5.3.2 Asymmetrische Feld-Fluss-Fraktionierung

Die asymmetrische Feld-Fluss-Fraktionierung (AFFF) ist eine Methode zur Trennung von Proteinen, wasserlöslichen Polymeren und Kolloiden ohne eine stationäre Phase. Die Trennung erfolgt durch das angelegte Feld, welches senkrecht zu einem laminaren Fluss wirkt. Abhängig von der Art des Feldes unterscheidet man zwischen thermischer, Sedimentations-, elektrischer und Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung. Die Funktionsweise der Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung wird in der nebenstehenden Abbildung 5.5 erklärt. Die bimodale Probe wird in einen dünnen Kanal, dessen Höhe h durch einen Spacer bestimmt wird (100-300 nm), injiziert. Die untere Wand besteht aus einer wasserdurchlässigen Ultrafiltrationsmembran, die obere Wand aus Plexiglas. Durch Einstellen eines senkrechten Flusses von oben durch die Membran wirkt eine Kraft auf die Kolloide, wodurch sie auf die Membran gedrückt werden. Durch Diffusion, welche dieser Kraft entgegenwirkt, bewegen sich die Kolloide wieder in die Mitte des Kanals, wobei sich kleinere Kolloide schneller bewegen können als größere (Relaxation). Im Elutionsmodus wird ein axialer Fluss eingestellt, wobei der senkrechte aufrecht erhalten bleibt. Durch die laminare Strömung entsteht ein parabolisches Flussprofil mit der größten Geschwindigkeit in der Kanalmitte. Da sich die kleineren Kolloide auf Grund ihrer schnelleren Diffusion vorzugsweise in der Kanalmitte aufhalten, werden diese schneller eluiert als die am Boden befindlichen, größeren Partikel. Durch diesen Mechanismus erhält man eine Trennung der Probe. Durch ein geeignetes Detektionssystem (UV-Detektor) kann durch die unterschiedlichen Elutionszeiten die Größe und die Größenverteilung der Probe bestimmt werden.

6 Funktionelle Gruppen in der Anionenchromatographie

In dieser Arbeit werden jegliche Funktionalisierungen nur mit tertiären Aminen durchgeführt. Durch die Umsetzung von Aminen an geeigneten funktionellen Gruppen ergeben sich quartäre Ammoniumkationen[119] an der stationären Phase, die in der Anionenchromatographie benötigt werden. Die meisten Amine, die in dieser Arbeit Verwendung gefunden haben, gehören zu den klassischen funktionellen Gruppen auf Stickstoffbasis. Im Rahmen dieser Arbeit fanden hauptsächlich vier Amine Verwendung: Ethyldimethylamin (EDMA), Dimethylaminoethanol (DMEA), Diethanolmethylamin (DEMA) und Triethanolamin (TEA). Ihre Reaktivitäten nehmen dabei von EDMA über DMEA zu TEA hin ab. Die Polarität zeigt eine gegenläufige Tendenz. Die Polarität zeigt entscheidenden Einfluss auf die Selektivität der funktionalisierten Latexpartikel in der Anionenchromatographie bei Einsatz von alkalischen Carbonat- oder Hydroxid-Eluenten, aber auch bei oberflächenmodifizierten Anionenaustauschern. Die Zahl der in der Anionenchromatographie verwendbaren Amine ist sehr groß. Funktionelle Gruppen müssen dabei nicht immer auf Stickstoffbasis aufgebaut sein. Es finden auch Funktionen auf Arsen-, Phosphor- und Antimonbasis als kationische Zentren Verwendung.

6.1 Klassische funktionelle Gruppen in der Anionenchromatographie

Zur Synthese eines Anionenaustauschers wird aus einer präfunktionellen Gruppe eine kationische Austauscherfunktion synthetisiert. Diese ist für einen Anionenaustausch unabdingbar. Dazu kommen geeignete Funktionalisierungsreagenzien zum Einsatz. Diese sind im Rahmen dieser Arbeit überwiegend tertiäre Amine im weitesten Sinne. Durch Umsetzung mit Chlormethylgruppen, die entweder vorher in das Austauscherharz eingebracht oder nachträglich erzeugt wurden, entstehen quartäre Ammoniumgruppen. Zu den klassischen Austauschergruppen zählen aber nicht nur jene mit Stickstoff als Zentralatom, sondern auch arsen-, antimon- und phosphorbasierende Zentralatome. Eine Übersicht der verschiedenen klassischen funktionellen Gruppen ist in Abbildung 6.1 auf der nächsten Seite dargestellt. Die chemische Natur, aber auch die Konformation einer funktionellen Gruppe hat entscheidenden Einfluss auf das chromatographische Verhalten der erhaltenen Anionenaustauscher aus. Dieser Einfluss ist größer als der des Grundgerüsts, des Trägermaterials oder des Latexpartikels. Zudem wird ein Zentralatom aus Stickstoff andere Retentionseigenschaften als ein Zentralatom aus Arsen zeigen.

Die Etablierung von Ammoniumgruppen auf oder in dem Polymer erfolgt durch Umsetzung einer Chlormethylgruppe mit einem Amin. Die nukleophile (S_N -Reaktion) ist in Abbildung 6.2 auf Seite 79 gezeigt.

Diese Reaktion ist präparativ einfach durchzuführen. Das zu funktionalisierende Polymer wird zusammen mit dem umzusetzenden Amin und einem Lösungsmittel unter Rückfluss bei erhöhten Temperaturen erwärmt. Nach sechs bis 24 Stunden wird die Reaktion abgebrochen und die Suspension, oder Emulsion im Falle der Funktionalisierung eines Latexpartikels, weiter aufgearbeitet. Als Lösungsmittel kommen Methanol oder Ethanol in Frage. Niederviskose Amine können auch direkt ohne Lösemittel eingesetzt werden. Wie bei der Funktionalisierung von wässriger Latexemulsion kann auch bei trockenen Trägermaterialien Wasser als Lösungsmittel dienen. Auf Grund der polaren, protischen Solventien verläuft die Reaktion über einen pseudo-ionischen Übergangszustand (S_N1 -Reaktion).

Die Alkylreste am positiv geladenen Stickstoff können weitestgehend frei gewählt werden. Im einfachsten Falle einesamins mit $R = H$ ist das erhaltene Ammoniumion primär substituiert. Dieses kann auch bei höheren

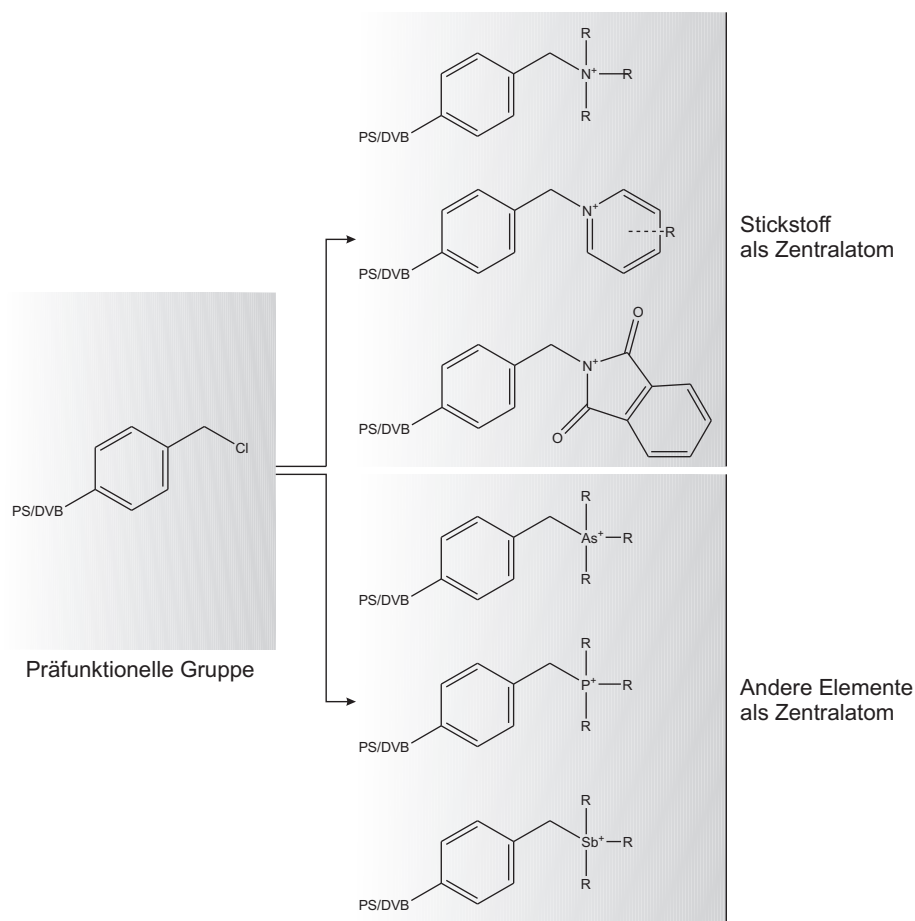


Abbildung 6.1: Übersicht klassischer funktioneller Gruppen in der Anionenchromatographie. Ausgehend von der Struktureinheit des Vinylbenzylchlorids lässt sich die Chlormethylgruppe substituieren. Dabei werden die unterschiedlichen ladungstragenden Zentralatome unterschieden. Die am häufigsten verbreitete Klasse ist die der quartären Ammoniumgruppe mit sich unterscheidenden organischen Resten. Hierbei sind auch verbrückende Reste bekannt. Die bekanntesten Vertreter der Klasse der verbrückenden Reste sind Pyridin und Phthalimid, die zudem aromatischen Charakter aufweisen. Weitaus geringer ist die Verbreitung anderer Zentralatome der 5. Hauptgruppe des Periodensystems: Arsen, Antimon und Phosphor.

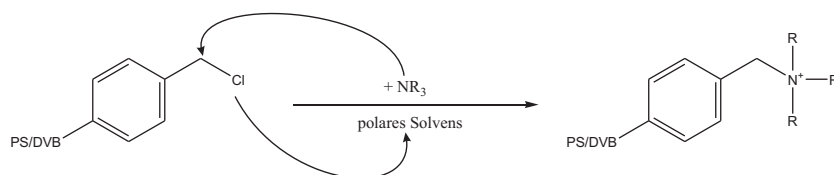


Abbildung 6.2: Die Aminierung einer Chlormethylgruppe zur Etablierung einer kationischen Austauschfunktion auf dem Trägermaterial.

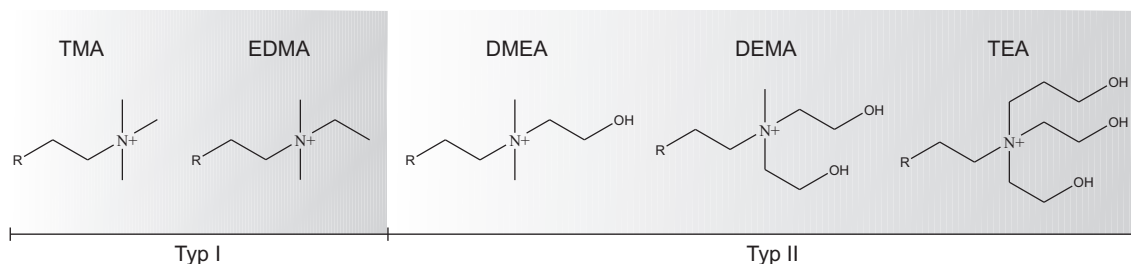


Abbildung 6.3: Übersicht der wichtigsten Verwendung findenden funktionellen Gruppen. Einteilung in Typ I und Typ II. TMA: Trimethylamin, EDMA: Ethyldimethylamin, DMEA: Dimethylethanolamin, DEMA: Diethanolsamin, TEA: Triethanolamin.

pH-Werten protoniert werden. Dadurch verliert es die Ladung und so kann es durch die fehlende kationische Ladung nicht mehr zu einem Anionenaustausch kommen. Dennoch werden solche Amine in der Anionenaustauschchromatographie eingesetzt. Allerdings ist ihr Retentionsverhalten von dem pH-Wert des Eluenten stark abhängig. Aus diesem Grund wird diese Art von Aminen als schwach basisch bezeichnet. Durch weitere Substitution der Wasserstoffatome durch Alkylgruppen entstehen zunächst sekundäre, tertiäre und schließlich quartäre Ammoniumgruppen. Bis auf die quartären Ammoniumgruppen lassen sich alle Ammoniumgruppen noch protonieren. Erst wenn alle Reste aus Alkylgruppen bestehen, ist die Kapazität oder Ladung dieser Gruppe nicht mehr vom pH-Wert des Eluenten abhängig. Diese Gruppen werden daher als stark basische, quartäre Ammoniumgruppen bezeichnet und für die Funktionalisierung von Anionenaustauschern in der Chromatographie bevorzugt. Schwach basische Austauscherguppen kommen nur für spezielle Fragestellungen in Betracht. Anwendungsgebiete hierfür sind die Proteinanalytik und diverse Anreicherungstechniken.

Die beiden wichtigsten Gruppen in der Klasse mit Stickstoff als Zentralatom in der Anionenchromatographie leiten sich vom Trimethylamin (TMA) und Dimethylethanolamin (2-Dimethylaminoethanol, DMEA) ab. Alle kommerziell erhältlichen Anionenaustauscher leiten sich entweder von Ersteren oder Zweiteren ab. Dies ist bedingt durch die Typeneinteilung der Anionenaustauscher. Eine Übersicht ist in Abbildung 6.3 gegeben. Die in Abbildung 6.3 gezeigten funktionellen Gruppen leiten sich vom Trimethylamin ab. Bei EDMA wird durch Substitution einer Methyl- durch eine Ethylgruppe eine nahezu identische Austauschfunktionalität erzeugt. Der Unterschied liegt dabei im Aggregatzustand des eingesetzten Amins. TMA ist gasförmig, während EDMA flüssig ist. Dies vereinfacht die Handhabung bei identischer resultierender Austauschfunktion. Alle weiteren Austauscherguppen lassen sich vom EDMA ableiten, wobei hier sukzessive Hydroxyethylgruppen substituiert werden. Dadurch wird in der Reihe TMA bis TEA die Polarität der Austauschfunktion stetig erhöht. Gleichzeitig steigt auch ihre Hydrophilie an und damit die Größe der Hydrathülle, die die jeweilige Austauschfunktion umgibt. Die Auswirkungen der Alkylsubstituenten sollen in den folgenden Kapiteln erläutert werden. Es bleibt anzumerken, dass die meisten Hersteller kommerzieller Säulen den genauen Aufbau ihrer Austauschermaterialien nicht preisgeben.

6.1.1 Länge der Alkylsubstituenten

Untersuchungen zum Einfluss der Längen der Alkylsubstituenten auf das Selektivitätsverhalten wurden von Fritz[120, 121] durchgeführt. Dabei wurde versucht, die makroskopische Austauschkapazität der untersuchten Materialien identisch zu halten und Funktionalitäten von TMA bis Trioctylamin zu untersuchen. Die Untersuchungen erfolgten unter Verwendung von Bezoessäure als Eluenten. Hierbei waren die Untersuchungen auf monovalente Anionen beschränkt. Vergleichbare Studien für multivalente Analyten wurden ebenfalls durchgeführt, allerdings unter Verwendung anderer Trägermaterialien und Phthalsäure als Eluenten[122, 123].

Anionen schwacher Säuren wie Acetat und Fluorid werden nicht von der Länge der Alkylkette beeinflusst, während die Retention von Bromat, Chlorid, Nitrit oder Chlorat mit zunehmender Kettenlänge ansteigt. Für polarisierbare Anionen wie Nitrat und Bromid ist der beobachtete Effekt noch stärker. Besonders stark reagieren hingegen Iodid, Tetrafluoroborat und Perchlorat. Hingegen sinkt die Retention multivalenter Anionen wie Wolframat oder Sulfat.

Die erhaltenen Ergebnisse konnten für hochkapazitative Anionenaustauscher bestätigt werden. Die Erklärung für das beobachtete Verhalten kann über die Hydratation und Polarisierbarkeit der funktionellen Gruppen erfolgen. Betrachtet man die funktionelle Gruppe, so nimmt mit steigender Länge der $+I$ -Effekt der Alkylketten zu. Dadurch erhöht sich zwar die Ladungsdichte des Stickstoffatoms, allerdings wird diese durch die Vergrößerung der Hydrathülle wieder kompensiert, sodass letztere, nach außen hin betrachtet, abnimmt. Nach Pearson sind diese funktionellen Gruppen dann weicher. Dies hat zur Folge, dass die Hydratisierung abnimmt. Für nicht polarisierbare Anionen wie Fluorid und Acetat ist dieser Umstand nicht von Bedeutung. Die Retention der beiden Analyten ist sehr gering. Zusätzlich sind diese Ionen hoch geladen und somit stark hydratisiert. Hingegen ist der Effekt für polarisierbare Anionen umso stärker, je polarisierbarer sie sind. Diese Anionen sind geringer hydratisiert und die Affinität nimmt mit steigender Länge der Alkylketten zu. Die Anionen können mit den funktionellen Gruppen stabilere, nach außen hin neutrale Ionenpaare bilden. Daher erklärt sich auch der Effekt, dass besonders schwach hydratisierte Anionen, wie Iodid, besonders stark auf die Länge der Alkylketten reagieren.

Die Abnahme der Retentionszeit von multivalenten Anionen wie Sulfat lässt sich zum einen durch die starke Hydratation erklären, zum anderen durch die Multivalenz. Sulfat kann mit den enthaltenen zwei Ladungen theoretisch mit zwei Ladungen zweier funktioneller Gruppen gleichzeitig wechselwirken. Die Ladungen bei erhöhter Länge einer funktionellen Gruppe sind aber weniger gut durch die vergrößerte Hydrathülle verfügbar. Die Ladungsdichte dieser Austauscherfunktionen sinkt. Daher kommt es bei multivalenten Anionen zur Abnahme der Retention. Dieser Effekt wird Elektroselektivität genannt[32].

6.1.2 Struktur der Alkylsubstituenten

Der Einfluss der Struktur der Alkylsubstituenten auf die Anionenaustauscherfunktion zeigt wesentlich geringere Auswirkungen als die der Länge der Alkylsubstituenten[120]. Zur Untersuchung wurden verschiedene funktionelle Gruppen genutzt. Die untersuchten Strukturen basierten auf Pyridin, N-Methylmorpholin, N-Methylpiperidin und N,N-Dimethylbenzylamin. Als Referenz diente ein mit TMA funktionalisierter Anionenaustauscher.

Die relativen Retentionen blieben bei den verwendeten funktionellen Gruppen identisch. Lediglich für leicht polarisierbare Anionen wie Iodid zeigte sich ein geringer Anstieg der relativen Retentionszeit. Dieser lag allerdings innerhalb der Messungenauigkeit und darf daher nicht als Ergebnis betrachtet werden. Bei hochkapazitiven Materialien wurde bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Amine wie Dimethylcyclohexylamin eine im Vergleich zu mit TMA funktionalisierten Anionenaustauschern andere Selektivität beobachtet[124]. Allerdings besaßen die dort untersuchten Anionenaustauscher deutlich unterschiedliche makroskopische Kapazitäten, was die Aussage der Ergebnisse schlecht interpretierbar macht.

6.1.3 Polarität der Alkylsubstituenten

Die Polarität der eingesetzten funktionellen Gruppen zeigt entscheidenden Einfluss auf das Retentionsverhalten der Analyten. Ausgehend von DMEA kann die Polarität durch Substitution der Alkylreste durch Hydroxyethylgruppen erhöht werden. In Verbindung mit konventionell oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschern ergeben sich allerdings keinerlei Veränderungen des Retentionsverhaltens bei Verwendung von neutral bis schwach sauren Elutionssystemen, insbesondere bezüglich monovalenter Anionen.

Allerdings ist der Einfluss der Polarität der funktionellen Gruppen bei pellicularen Latexaustauschern erheblich[125]. Diesen Effekt beobachtet man bei Verwendung von alkalischen Eluenten. Das Retentionsverhalten von monovalenten und multivalenten Anionen wurde untersucht. Bei Verwendung von carbonathaltigen Eluenten wurde für alle Anionen eine Verkürzung der Retentionszeit mit steigender Polarität der Gruppen beobachtet. Eine Ausnahme stellt das Sulfat dar, welches ein gegensätzliches Verhalten zeigt. Unter Verwendung von Natronlauge findet man denselben Effekt, zusätzlich zeigt sich hier kein Unterschied zwischen monovalenten und multivalenten Anionen bei Erhöhung der Polarität der Anionenaustauscherfunktionen.

Die beobachteten Effekte können mit dem Begriff der Hydroxidselektivität erklärt werden. Mit zunehmendem Anteil an Hydroxylgruppen an dem quartären Stickstoff nimmt dessen Polarität deutlich zu. Dies hat zur Folge, dass die Hydratisierung der funktionellen Gruppe, die den Anionenaustausch bedingen, erhöht wird. Dies geschieht unter gleichbleibender Ladungsdichte des Zentralkations. Dadurch können die Hydroxidionen stärker mit der positiven Ladung des Stickstoffs wechselwirken, als es für reine alkylsubstituierte Austauscherfunktionen möglich wäre. Die gesteigerte Hydroxidselektivität ist auch bei Verwendung von alkalischen Carbonateluenten ausgeprägt. Der Grad des Einflusses ist allerdings geringer. Dies liegt an der Konzentration der im Eluenten vorhandenen Hydroxidionen, die bei Carbonateluenten um Größenordnungen geringer ist.

Somit hat das verwendete Elutionssystem entscheidenden Einfluss auf die Auswirkungen der Polarität auf das Retentionsverhalten. Bisher wurden keine Untersuchungen der pH-Wert-Abhängigkeit des Einflusses der Polarität auf das Retentionsverhalten der Anionen unter Verwendung nur eines Trägermaterials durchgeführt. Dies wäre aber zwingend notwendig, da sich das Retentionsverhalten der stationären Phasen unter diesen Bedingungen sehr stark unterscheidet, sodass ein Vergleich nicht möglich ist.

6.2 Weitere funktionelle Gruppen auf Stickstoffbasis

Die im Kapitel 6.1 auf Seite 77 erwähnten Austauschergruppen sind auf den verschiedensten erhältlichen Anionenaustauschern mehr oder weniger etabliert. Ihr Retentionsverhalten ist untersucht worden und die Auswirkungen sind bekannt. Es sind aber auch weitere funktionelle Gruppen denkbar, die in diesem Kapitel erwähnt werden sollen. Weitere neuartige Austauscherfunktionen werden in Kapitel 6.3 auf Seite 85 besprochen und sind teilweise Inhalt dieser Arbeit.

6.2.1 Allylische funktionelle Gruppen

Eine Klasse von weiteren funktionellen Gruppen enthält statt n-Alkylsubstituenten ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Bisher wurden Dimethylallylamin (DMAA) und Dimethylaminopropin (DMAP) beschrieben[126]. Diese sind in Abbildung 6.4 auf der nächsten Seite gezeigt. Im Falle eines Kationenaustauschers ergeben sich sehr wenig Variationsmöglichkeiten an der funktionellen Gruppe. Insbesondere aber die funktionellen Gruppen der stickstoffhaltigen Anionenaustauscher lassen vielfältige Variationen zu. Bei dieser Untersuchung kamen die allylischen Derivate in Verbindung mit carbonathaltigen Eluenten zum Einsatz. Das Retentionsverhalten von monovalenten Anionen wie Fluorid, Chlorid und Nitrit ändert sich dabei nicht. Polarisierbare Anionen wie Bromid und Nitrat werden dagegen durch eine DMAA-Austauscherfunktion wesentlich stärker und mit besserer Auflösung retardiert. Multivalente Anionen zeigen wie auch monovalente Anionen keinerlei Änderung des Retentionsverhaltens. Durch den Einsatz von DMAP kann der Effekt umgekehrt werden. Die Doppelbindung

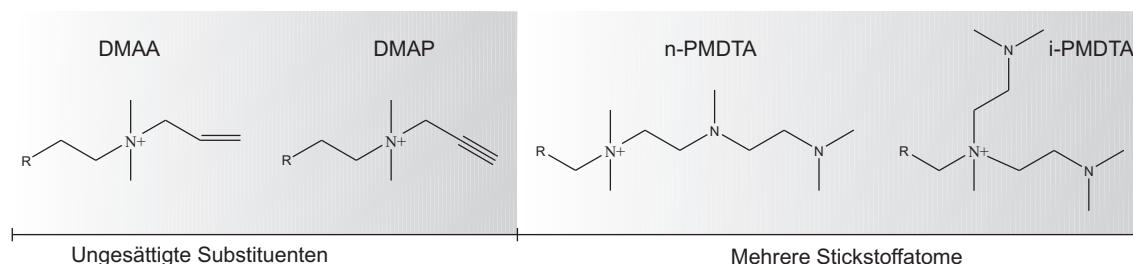


Abbildung 6.4: Weitere funktionelle Austauscherguppen für den Einsatz in der Anionenchromatographie. DMAA und DMAP zeichnen sich durch funktionelle Gruppen mit ungesättigter Substitution aus, n-PMDTA und i-PMDTA durch polyfunktionelle Gruppen mit mehr als einem Stickstoffatom.

scheint in der Lage zu sein, hydrophobe Wechselwirkungen oder Charge-Transfer mit polarisierbaren Anionen einzugehen, eine Dreifachbindung dagegen nicht. Mit dieser Funktionalität ist es möglich, ähnlich wie durch die Kettenlänge eine hohe Selektivität polarisierbarer und gering hydratisierter Anionen zu erhalten.

6.2.2 Polyfunktionelle Gruppen mit mehr als einem Stickstoffatom

Eine andere Klasse von funktionellen Gruppen sind die mit mehreren Stickstoffatomen. *Nowak* untersuchte polyfunktionelle Gruppen, die sich von den in Abbildung 6.4 gezeigten PMDTA ableiten lassen[81]. Von den in Abbildung 6.4 gezeigten n-PMDTA und i-PMDTA lassen sich die schwach basischen und nicht methylierten Vorläufer n-DETA (Diethylentriamin) und i-DETA (Diethylentriamin) ableiten. Diese besitzen im Gegensatz zu den gezeigten Aminen sekundäre und primäre Amine. Dies bedeutet, dass die Austauschkapazität vom pH-Wert abhängig ist. Zur Elution können daher keine alkalischen Eluenten eingesetzt werden, die zwingend für die suppressierte Anionenchromatographie notwendig sind. Die Charakterisierung der Materialien erfolgte daher mit neutralen bis sauren Eluenten aus Phthalsäure oder Perchlorat. Die Anionenaustauscher besaßen eine Kapazität von $175 \mu\text{equiv g}^{-1}$. Es zeigt sich, dass bei Verwendung saurer Eluenten divalente Anionen wie Sulfat oder Chromat deutlich stärker retardiert werden als monovalente Anionen. Der Grund für dieses Verhalten liegt unter anderem in der deutlich höheren Hydratisierung der funktionellen Gruppen, da sich drei positive Ladungen auf engen Raum verteilen. Daraus resultiert eine hohe Affinität zu ebenfalls hoch geladenen Anionen, die über eine hohe Hydratation verfügen. Durch das Vorhandensein von mehreren Ladungen können multivalente Anionen auch mit diesen elektrostatisch wechselwirken, was für monovalente Anionen nicht möglich ist. Damit wird auch bei diesen Anionenaustauschern Elektroselektivität erreicht.

Setzt man statt n-DETA und i-DETA die methylierten Reagenzien ein, so erhält man n-PMDTA und i-PMDTA, wie in Abbildung 6.4 gezeigt. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie bereits eine stark basische Austauschfunktion enthalten. Unter Einsatz von alkalischen Eluenten verhalten sich diese Funktionen wie monofunktionelle Anionenaustauscherfunktionen. Dies ist darin begründet, dass unter diesen pH-Werten die verbleibenden Stickstoffatome protoniert und somit nicht zum Anionenaustausch befähigt sind. Von Interesse ist diese Art von Funktionen nicht etwa, weil durch die Einstellung des pH-Wertes die Anionenaustauschkapazität variiert werden kann, sondern für weitere Funktionalisierungsreaktionen. Die Variation des pH-Wertes spielt in der Gegenwart nur noch eine untergeordnete Rolle. Es kommen weitestgehend nur carbonat- oder hydroxidhaltige Eluenten zum Einsatz, da sich diese suppressieren lassen. Daher wird kaum noch mit sauren oder neutralen Eluenten gearbeitet, die diese funktionellen Gruppen benötigen würden, um polyvalent zu sein. Der Einsatzbereich dieser Gruppen liegt in einer weiteren chemischen Modifizierung. Durch Substitution der verbleibenden Stickstoffatome an geeignete Reagenzien oder Monomere lassen sich bis zu drei quartäre Ammoniumgruppen innerhalb einer funktionellen Gruppe aufbauen, die auch unter alkalischen Eluenten ihre Anionenaustauschfähigkeit behalten. Zur einfachsten Synthese zählt die Umsetzung mit Methyljodid, die dazu führt, dass die

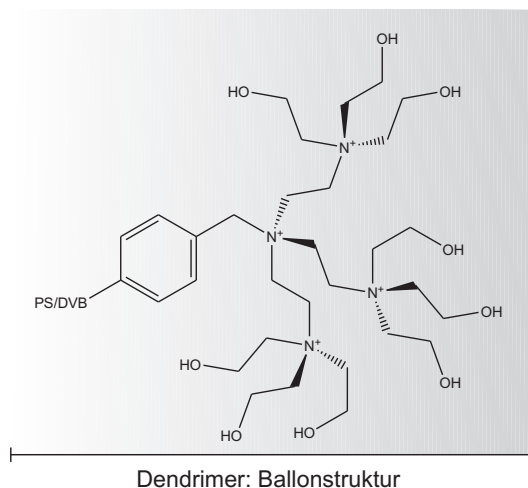


Abbildung 6.5: Schematischer Aufbau eines Dendrimers als polyfunktionelle Gruppe. Anordnung als Ballonstruktur zweiter Generation mit vier quartären Ammoniumionen. Dritte Generation aus Gründen der Übersichtlichkeit (13 quartäre Ammoniumionen) nicht gezeigt.

verbleibenden sekundären Amine methyliert werden. Das beobachtete Retentionsverhalten ist identisch mit dem der DETA-Funktionalität, nur bleibt diese bei Einsatz eines alkalischen Eluenten erhalten.

6.2.3 Dendritische Strukturen

Zur Klasse der Dendrimere zählen alle kaskadenartigen Moleküle. Diese Art von Molekülen beinhalten multidimensionale Strukturen repetitiver Symmetrie, welche an die Symmetrie von Fraktalen erinnert. Ein Beispiel einer so gearteten funktionellen Gruppe ist in Abbildung 6.5 gezeigt. Zum Einsatz in der Ionenchromatographie müssen solche Moleküle allerdings noch weiteren Ansprüchen genügen. So muss mindestens eine zum Anionenaustausch notwendige funktionelle Gruppe vorhanden sein, üblicherweise ein quartäres Ammoniumion. Soll die dendritische Struktur außer langer Alkylketten weitere Eigenschaften bieten, sollten in den repetitiven Strukturen weitere, zum Anionenaustausch befähigte Funktionen vorhanden sein. Für den Einsatz in der suppressierten Ionenchromatographie kommen nur quartäre Ammoniumgruppen in Frage.

In der Literatur finden sich erste Untersuchungen solcher funktioneller Gruppen für den Einsatz als Anionenaustauscher von Engel[127]. In dieser Untersuchung wurden die verschiedenen dendritischen Strukturen durch die vorliegende Topographie eingeteilt. Von Ballonstruktur spricht man, wenn die sich verzweigenden Äste in mehrere Dimensionen verlängert werden. Dabei kommen in regelmäßigen Abständen quartäre Ammoniumgruppen als Verzweigungsstellen zum Einsatz. Von Ketten spricht man, sofern die repetitiven Einheiten linear fortgeführt werden. Auch hier kommen in regelmäßigen Abständen quartäre Ammoniumgruppen zum Einsatz, die aber keine Verzweigung zulassen. Auf diese Art von funktionellen Gruppen soll in Kapitel 6.2.4 auf Seite 85 eingegangen werden.

Die Ballonstrukturen sind zugänglich, indem ein chlormethyliertes Polymer zunächst mit Triethanolamin umgesetzt wird. Um weitere Kettenfortsetzungsmöglichkeiten zu generieren, werden die Hydroxylgruppen tosyliert. Anschließend können diese ein weiteres Mal mit Triethanolamin umgesetzt werden. Diese Art von Aufbau ist typisch zur Generierung von dendritischen Strukturen. Auch wenn unterschiedliche Reagenzien zum Einsatz kommen, wird immer angestrebt, nur eine Generation gleichzeitig aufzubauen. Je mehr Generationen generiert werden, desto geringer ist die Ausbeute, da die Reste des eingesetzten Verzweigungsreagenz sterisch anspruchsvoll sind.

Die so synthetisierten Anionenaustauscher fanden bisher keine Verwendung. Die Ballonstrukturen sind aber sehr interessant, da durch sie die Möglichkeit eröffnet wird, sehr polare und hydrophile Austauscher mit ho-

her Kapazität herzustellen. Dies ist insbesondere bei dem verwendeten Triethanolamin von Bedeutung, da sich dieses, im Gegensatz zu Trimethylamin, wegen der geringen Reaktivität nur mit geringen Ausbeuten umsetzen lässt. Die Autoren haben, ausgehend von einem nur gering quervernetzten PS/DVB-Copolymer (Merrifield-Polymer, 2,0% DVB, Anionenaustauschkapazität $1,0 \text{ mmol g}^{-1}$) stufenweise Austauschkapazitäten von 4, 9 und $14 \mu\text{equiv g}^{-1}$ erzielt. Diese hohen Kapazitäten sind zwar bei hochquervernetzten Polymeren auf Grund der geringeren Quellfähigkeit nicht zu erwarten, doch wäre die Synthese eines Anionenaustauschers mit höherer Kapazität als die durch konventionelle Funktionalisierung durch TEA erhaltenen Anionenaustauscher von großem Interesse. Zusätzlich sind Änderungen im Retentionsverhalten zu erwarten.

6.2.4 Polyelektrolyte

Die Synthese geeigneter Anionenaustauscher ist schwierig, da diese gegenwärtig verschiedensten Ansprüchen genügen müssen. Einige dieser Anforderungen sind geringe Austauschkapazität, kleine Partikelgröße, mechanische und chemische Stabilität. Eine weitere Möglichkeit der Funktionalisierung stellt die elektrostatische Beschichtung erhältlicher Kationenaustauscher mit zum Anionenaustausch befähigten Material da. Dieser Aufbau lehnt sich an pellikulare Anionenaustauscher an, doch existieren so deutliche Unterschiede, dass diese in diesem Kapitel ausgenommen werden können. Polyelektrolyte weisen primär keinerlei räumliche Trennung zwischen Austausch- und Bindungsladung auf, da es sich hier um molekulare Ketten handelt. Latexpartikel hingegen sind makroskopische Gebilde bis zu einer Größe von 500 nm und sollen daher hier keine Erwähnung finden.

Eine geeignete Möglichkeit dieser Art von Funktionalisierung stellt die Beschichtung durch Polyelektrolyte dar. Eine Übersicht über verfügbare Polyelektrolyte ist in Abbildung 6.6 auf der nächsten Seite gezeigt. Durch die elektrostatische Wechselwirkung wird ein stabiler Komplex zwischen einem anionischen Trägermaterial und einer kationischen Polyelektrolytkette gebildet. Generell haben sich solche Ketten aus quartären Ammoniumionen mit Spacern als solche durchgesetzt, obwohl verschiedenste andere Zentralelemente denkbar wären, die in Kapitel 6.4 auf Seite 87 Erwähnung finden. Zusätzlich finden sich überwiegend nicht verzweigte, mit Alkylspacern verknüpfte und mit unpolaren Resten am Stickstoff versehene Ionene. Als weitere Einschränkung muss man die Verfügbarkeit der verwendeten Spacer ansehen. Kommerziell erhältlich sind nur relativ kurze Spacer bis C10.

Die Synthese der Polyelektrolyte ist simpel. Schematisch ist diese in Abbildung 6.6 auf der nächsten Seite dargestellt. Durch Zusammengeben von Dihalogenkomponeente und Diamin ergeben sich alternierende Ketten der beiden Komponenten. Die Länge der entstehenden Ketten kann über die relative Stoffkonzentration gesteuert werden. Dabei kommen verschiedenste Spacer zum Einsatz. Reine Alkylspacer sind in der Literatur vielfältig beschrieben, aber auch polarere Spacer werden eingesetzt. Als weitere Variationsmöglichkeit können auch verzweigende Komponenten eingesetzt werden, wodurch ein zwei- oder sogar dreidimensionales Netzwerk gebildet wird. Um den Einsatz dieser funktionellen Gruppen unter alkalischen Bedingungen zu gewährleisten, werden tertiäre Amine eingesetzt. Diese kommen insbesondere zum Einsatz, da sonst der Quervernetzungsgrad nicht mehr kontrolliert werden kann.

Beim Einsatz von Polyelektrolyten erhält man unterschiedliche Selektivitäten durch unterschiedlich polare Spacer, aber auch durch die Kettenlänge, wie in Kapitel 6.1.1 auf Seite 80 beschrieben. Ebenso können die Alkylsubstituenten an den quartären Ammoniumionen variiert werden. Man erhält durch Substitution dieser durch den Einsatz von Dihydroxyethyldiaminen polarere Polyelektrolyte. Im Gegensatz zum Einsatz von Allylkomponeenten zur Erhöhung von π - π -Wechselwirkungen kann zwar der Spacer durch einen Aromaten substituiert werden, allerdings tritt dieser Effekt dabei nicht auf. Auf die speziellen Eigenschaften dieser funktionellen Gruppe soll in Kapitel 10.2.1 auf Seite 282 weitergehend eingegangen werden.

In der Literatur finden sich vereinzelte Arbeiten zu diesem Thema. *Pirogov* beschrieb die Synthese und die elektrostatische Fixierung dieser Stoffklasse auf Kationenaustauschern[128]. Die eingesetzten kommerziell erhältlichen Kationenaustauscher erwiesen sich dabei als unzulänglich. Trotzdem konnten verschiedene Ionene auf ihr Retentionsverhalten hin untersucht werden. Die dabei hergestellten Säulen zum Einsatz in der Ionenchromatographie besaßen schlechte Trennleistungen. Allerdings zeigten sich unterschiedliche Selektivitäten für

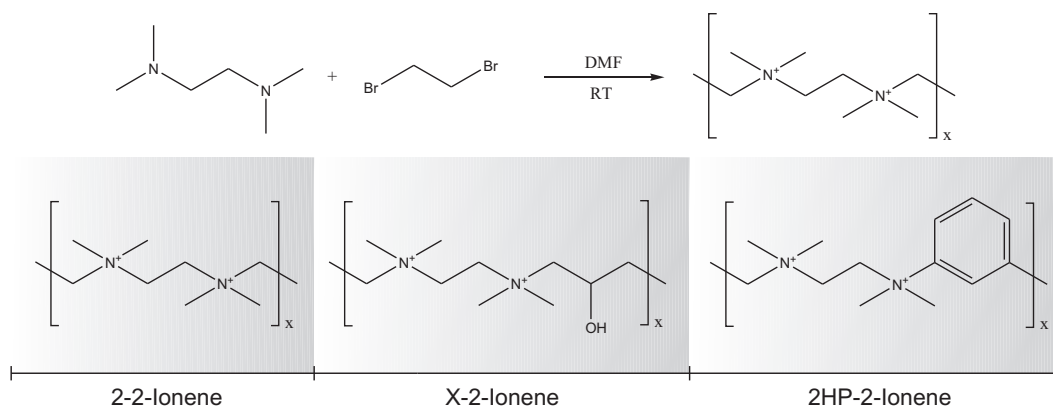


Abbildung 6.6: Oben: Beispielhafter Reaktionsverlauf der Synthese eines 2-2-Ionenes. Unten: Schematische Darstellung verschiedener y-2-Ionene mit verschiedenen Grundgerüsten.

unterschiedliche Ionene. *Pirogov* war allerdings beschränkt auf kommerzielle Kationenaustauscher, die unzulänglich zur Herstellung solcher Anionenaustauscher sind, wie in Kapitel 10.2.1 auf Seite 282 erläutert werden soll.

6.3 Neue funktionelle Gruppen

In der Anionenchromatographie sind mannigfaltige funktionelle Gruppen denkbar und die Variationsbreite ist sehr groß. So haben sich ausgehend von TMA, sofern man die Klasse der funktionellen Gruppen auf Stickstoff als Zentralatom betrachtet, sehr viele weitere funktionelle Gruppen entwickelt. Die Motivation der Entwicklung war dabei, das Retentionsverhalten, die Selektivität, die pH-Wert-Abhängigkeit und vieles andere weiter zu verändern. Das Interesse galt aber immer dem dabei resultierenden Retentionsverhalten. Eine weitere Motivation, die zu den in diesem Kapitel Erwähnung findenden funktionellen Gruppen geführt hat, war aber nicht das eigentliche Retentionsverhalten, sondern die Möglichkeit weiterer Umsetzungen dieser Gruppen, die nicht zur Änderung des Retentionsverhaltens führen sollen. Eine Übersicht dieser funktionellen Gruppen ist in Abbildung 6.7 auf der nächsten Seite gegeben.

Die dabei entwickelten Gruppen haben gemeinsam, dass mindestens ein Rest des quartären Ammoniums eine Vinylbenzylfunktion ist. Weitere Vertreter dieser Klasse sind die tertiären Monoamine, die mit Vinylbenzylchlorid quartärnisiert wurden. Die Fixierung dieser Stoffklasse soll in Kapitel 8.3 auf Seite 159 erläutert werden. Die gezeigten funktionellen Gruppen leiten sich von dem Triamin PMDTA 6.4 auf Seite 82 ab. DVBA ist dabei die um eine quartäre Ammoniumgruppe verkürzte Variante. Daraus resultiert ein Diammoniumion. Dieses zeichnet sich durch ein große Elektroselektivität gegenüber multivalenten Anionen aus. Speziell das Sulfat erfährt durch Einsatz dieser Gruppe eine weitaus größere Retention als die monovalenten Anionen, aber auch gegenüber Phosphat. Synthetisch ist diese funktionelle Gruppe weitaus leichter zu synthetisieren als die semiumgesetzte Variante, sofern man nicht erst das Diamin auf einem geeigneten Träger fixiert und anschließend die verbleibende Funktionalität quartärnisiert.

DVPMDTA und TVPMDTA entstehen bei der Umsetzung von PMDTA als Triamin mit Vinylbenzylchlorid in geeignetem Lösungsmittel bei Raumtemperatur. Synthetisch ist diese Reaktion sehr einfach selektiv zu einem der Produkte zu führen. Setzt man im leichten stöchiometrischen Überschuss Vinylbenzylchlorid zu PMDTA zu, so entsteht nur das terminal quartärnisierte Produkt. Durch einen großen Überschuss an Funktionalisierungsagens entsteht die trisubstituierte Variante. Dies ist darin begründet, dass das zentrale Stickstoffatom sterisch schwer zu erreichen ist und die Reaktivität dieses Zentrums bei der Umsetzung der terminalen Stickstoffatome stark sinkt.

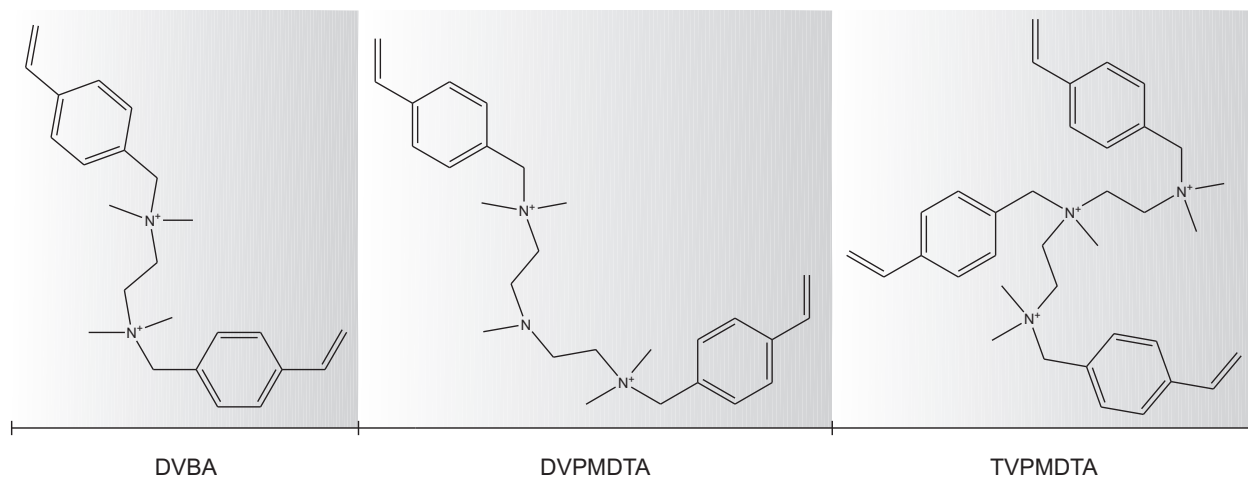


Abbildung 6.7: Neue funktionelle Gruppen in der Anionenaustauschchromatographie. Polyfunktionelle Gruppen mit zur Pfropfpolymerisation geeigneten aromatischen Systemen als Reste.

Chromatographisch ist nur das TVPMDTA von Interesse. Im Gegensatz dazu ist die Protonierung des Triamins DVPMDTA, wie bei allen tertiären Aminen, vom pH-Wert abhängig. Eine funktionelle Gruppe, die unterschiedliche Funktionalitäten trägt, ist meist in der Chromatographie nicht einsetzbar. Durch Wechselwirkungen der quartären Ammoniumgruppe mit einem Anion wird der lokale pH-Wert geändert, wobei sich die Möglichkeit zur Wechselwirkung der tertiären Gruppe ändert. Dieses Verhalten ist schwer voraussagbar und die Trennleistung der genannten Gruppe würde sich über einen chromatographischen Lauf un stetig ändern. Allerdings könnte in speziellen Problemfällen diese pH-Wert-Abhängigkeit von Bedeutung sein.

TVPMDTA hingegen ist eine ideale Gruppe in der Anionen chromatographie. Obwohl viele di- und trifunktionelle Austauschergruppen bereits in der Literatur Erwähnung finden, besitzt diese Austauscherfunktion einen entscheidenden Vorteil, der in allen anderen nicht realisiert wurde. Üblicherweise wird ein Triamin an einer Chlormethylgruppe auf einem Anionenaustauscher fixiert. Die entstehende Struktur der ersten Ammoniumgruppe ist dabei analog zu der gezeigten Struktur. Um die verbliebenen zwei funktionellen Gruppen zu quartärnisieren, kommt ein geeignetes Funktionalisierungsagensatz zum Einsatz. Dies ist üblicherweise Methyljodid oder Ethylbromid. Man erhält dadurch zwar drei quartärnäre Gruppen, aber deren jeweilige chemische Umgebung ist unterschiedlich. Streng genommen erhält man drei sich unterschiedlich verhaltende Ammoniumgruppen, die durch Spacer miteinander verbunden sind. Diese wären eine terminale alkylierte und trimethylierte, eine zentrale dialkylierte und dimethylierte und eine alkylierte, dimethylierte und mit einem aromatischen Rest versehene quartäre Ammoniumgruppe. Die Untersuchung des Retentionsverhaltens und Rückschlüsse aus Messungen auf diese dürften schwierig sein. Üblicherweise sind bei derartigen Gruppen, aber auch bei gepfropften Ketten, Signalüberlagerungen verschiedener Gaußverteilung eines chromatographischen Signals zu erwarten. Im Falle des vorgestellten TVPMDTA gibt es streng genommen zwar immer noch zwei unterschiedliche Funktionalitäten, allerdings ist die Struktur der Austauscherfunktion hinreichend C_2 -symmetrisch, sodass man von einer einheitlichen chemischen Umgebung sprechen kann. Auch diese Gruppe verfügt über eine ausgezeichnete Elektroselektivität gegenüber Sulfat.

Analog dazu ist es möglich, die Alkylkettenlänge zu variieren. Dabei zeigt sich, dass der Einfluss der Elektroselektivität bei C2-Spacern am größten ist, bei C3 kaum noch vorhanden und bei C4 nicht mehr beobachtet werden kann. Der Einsatz der genannten Gruppen und deren Elektroselektivität ist im Kapitel 8.3.4 auf Seite 193 erläutert.

6.4 Kationische Funktionen auf Basis anderer Elemente

Neben dem Einsatz von Stickstoff als Zentralatom eignen sich auch noch andere Elemente für die Generierung von Anionenaustauschkapazität eines Harzes. Diese finden in diesem Kapitel Erwähnung. Die Elemente, die zur Verfügung stehen, stammen ebenfalls aus der fünften Hauptgruppe. Bekannte Beispiele sind hierbei Phosphor, Arsen, Antimon und Bismut. Sie besitzen alle die Eigenschaft, quartäre Ionen zu bilden. Allerdings ist die Auswahl an Substituenten an diesen Elementen stärker eingeschränkt als an den Homologen des Stickstoffs.

Trotz dieser Einschränkung finden sich in der Praxis beispielsweise Phosphoniumionen als funktionelle Gruppen zum Einsatz in der Ionenchromatographie. Hingegen sind solche, die aus Arsen oder Antimon aufgebaut sind, auf Grund ihrer Redox- und pH-Instabilität selten. Die Umsetzung von präfunktionellen Gruppen erfolgt analog zu der Funktionalisierung mit Aminen. Es kommen alkylierte Phosphine zum Einsatz, die durch Substitution des Chlors der Chlormethylgruppe ein quartäres Phosphoniumion ausbilden. Funktionelle Gruppen auf Basis von quartären Phosphoniumionen zeigen eine höhere Selektivität für leicht polarisierbare Anionen bei gleichartiger Substitution. Dies ist bedingt durch die Größe des Phosphoniumions, das wegen der daraus resultierenden geringeren und diffuseren Ladungsdichte weniger stark solvatisiert ist. Dies bedingt stärkere Wechselwirkungen mit gering hydratisierten Anionen. Durch den Einsatz von Phosphor als Zentralatom in funktionellen Gruppen eines Anionenaustauschers lassen sich gezielt Säulenmaterialien herstellen, durch die polarisierbare Anionen selektiv die größten Retentionen erfahren.

7 Mobile Phasen in der Anionenchromatographie

7.1 Bedeutung

Die Ionenchromatographie unterscheidet sich von der traditionellen Umkehrphasen-HPLC in der Hinsicht, dass allgemein die Selektivität der Analyten nur bedingt durch die Wahl des Eluenten verändert werden kann. Selektivitätsänderungen in der suppressierten Ionenchromatographie werden meist durch die Wahl einer anderen stationären Phase herbeigeführt statt durch die Wahl des Eluenten. Diese Einschränkung hat zwei Gründe: Die Elutionsreihenfolge in der suppressierten Ionenchromatographie wird weitestgehend durch die Wechselwirkungen zwischen dem geladenen Analyten und der stationären Phase vorgegeben. Des Weiteren ist in der Ionenchromatographie die Wahl der Eluenten eingeschränkt. Diese müssen kompatibel mit dem eingesetzten Suppressor in Verbindung mit einem Leitfähigkeitsdetektor sein. So beschränkt sich die Wahl der Eluenten auf solche, die eine hinreichende Möglichkeit der Suppression bieten. Um die Selektivität zu beeinflussen, ist eine Auswahl von Säulen erforderlich, die ebenfalls kompatibel zum eingesetzten Eluenten sein müssen. So wird es möglich, die Selektivität weitestgehend zu wählen. Allerdings kann die Selektivität ähnlich wie in der Umkehrphasen-HPLC dennoch durch die Wahl des Eluenten entscheidend beeinflusst werden. So sind fünf Faktoren relevant: Die Wahl des Eluentenions, die Konzentration desselben, der pH-Wert des Eluenten, der Einsatz von ionischen oder nicht ionischen Zusätzen und die Säulentemperatur.

7.2 Anwendungsgebiete

Die Art der für die Anionenchromatographie einsetzbaren Elutionsmittel richtet sich nach dem verwendeten Detektionssystem. Da der Nachweis anorganischer und organischer Anionen in vielen Fällen über die Leitfähigkeitsdetektion erfolgt, werden die verwendeten Elutionsmittel in zwei verschiedene Kategorien eingeteilt. Erstere sind Elutionsmittel für die Leitfähigkeitsdetektion mit chemischer Unterdrückung der Grundleitfähigkeit, Letztere mit elektronischer Kompensation der Grundleitfähigkeit. Unabhängig davon muss die Affinität von Eluent- und Analytionen zur stationären Phase in etwa vergleichbar sein. Dies bedeutet, dass im Falle divalenter Anionen in der Regel nur mit divalenten Elutionen eluiert werden kann. Eine Übersicht der gängigen Elutionsmittel ist in Tabelle 7.1 auf der nächsten Seite gegeben. Die Anwendungsgebiete der Elutionsmittel sind variabel. Je nach Hersteller kommen verschiedene Empfehlungen in Betracht. Für die isokratische Bestimmung von anorganischen Anionen wird meist ein Carbonat/Bicarbonat-Eluent verwendet, hingegen bei der Trennung von Gradienten Hydroxideluents. Sofern Kohlenhydrate und Aminosäuren getrennt werden sollen, wird letzterer ebenfalls verwendet. Für Spezialfälle wird gegebenenfalls auf andere Eluenten zurückgegriffen. Allerdings lässt sich keine generelle Empfehlung für einen Eluenten aussprechen, es muss für jeden einzelnen Fall eine geeignete Wahl getroffen werden.

7.3 Auswahl des Eluenten

Der Selektivitätskoeffizient des Ionenaustauschs bestimmt, in welchem Ausmaß ein Analyt die Möglichkeit besitzt, ein Eluentenion von der stationären Phase zu verdrängen. Die Gleichung 2.21 auf Seite 15 beschreibt

7.4. IONISCHE ELUENTZUSÄTZE

Tabelle 7.1: Elutionsmittel für die Leitfähigkeitsdetektion mit chemischer Unterdrückung der Grundleitfähigkeit, nach[129].

Eluens	Elution	Suppressorprodukt	Elutionsstärke
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	H_3BO_3	sehr schwach
NaOH	OH^-	H_2O	schwach
NaHCO_3	HCO_3^-	$[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}]$	schwach
$\text{NaHCO}_3 / \text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$	$[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}]$	mittelstark
$\text{H}_2\text{NCH(R)COOH} / \text{NaOH}$	$\text{H}_2\text{NCH(R)COO}^-$	$\text{H}_3\text{N}^+\text{CH(R)COO}^-$	mittelstark
$\text{RNHCH(R')SO}_3\text{H} / \text{NaOH}$	RNHCH(R')SO_3^-	$\text{RNH}_2^+\text{CH(R')SO}_3^-$	mittelstark
Na_2CO_3	CO_3^{2-}	$[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}]$	stark

diesen Zusammenhang. Daraus wird ersichtlich, dass sich das Retentionsverhalten und die Selektivität durch die Gleichgewichtseinstellung zwischen Eluentanion und stationärer Phase ändern lässt. Der Haupteffect, der für die Selektivitätsänderung verantwortlich ist, beinhaltet die Hydratationsenthalpie und Hydratationsentropie. Zusätzlich muss man die Polarisierbarkeit, Ladung, Größe und Struktur der Eluentanionen sowie der Analytanionen beachten. Die Auswahl der Eluentanionen wird durch den nachgeschalteten Suppressor bedingt. Es kommen nur solche in Frage, die in einem geeigneten Gerät durch Suppression suppressierbar sind. Zur Bestimmung von anionischen Analyten muss daher das Eluentanion nach einer Protonierung im Suppressor eine wenig dissoziierte und leitende Säure ergeben. Gleichzeitig muss ein Analytanion von der stationären Phase innerhalb eines sinnvollen Zeitfensters eluieren. Zusätzlich muss das zum Analytanion zugehörige Gegenion fähig sein, ein Proton im Suppressorharz zu verdrängen. Bei der Kationenchromatographie gelten exakt die komplementären Bedingungen: Das Eluentkation muss befähigt sein, durch Aufnahme eines Hydroxidians eine schlecht leitende Base zu ergeben, während es gleichzeitig in der Lage sein muss, die kationischen Analyten von der stationären Phase zu eluieren. Zusätzlich muss das Gegenion zum Analyten fähig sein, Hydroxidionen vom Suppressorharz zu verdrängen.

Die Eluentanionen, die diesen Ansprüchen für die Anionenchromatographie genügen, sind Hydroxide, Borate, Bicarbonate, Carbonate, Phenolate und einige zwitterionische Moleküle, während Natriumkationen geeignete Gegenionen darstellen. Dabei werden meist verschiedenste Gemische aus Carbonat und Bicarbonat in der suppressierten Anionenchromatographie verwendet. Diese besitzen den Vorteil, dass sie gleichzeitig gepuffert sind. Zudem ist die Elutionsstärke über einen weiten Bereich durch die eingesetzten Stoffmengenkonzentrationen variierbar und der eingesetzte Eluent lässt sich durch einen Suppressor in eine wenig leitende Säureform überführen. Hingegen werden in der Kationenchromatographie üblicherweise starke Säuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure und Methansulfonsäure eingesetzt. Diese besitzen den Vorteil, dass das Hydroniumion eine hervorragende Elutionskraft besitzt und dieses Kation in Verbindung mit den Hydroxidionen des Suppressors die gering leitende Verbindung Wasser eingeht. Im Gegensatz zur Anionenchromatographie, in der verschiedene Eluentanionen zur Selektivitätsveränderung zum Einsatz kommen, werden in der Kationenchromatographie ausschließlich Hydroniumionen eingesetzt.

7.4 Ionische Eluentzusätze

In der Anionenchromatographie lassen sich Selektivitäten aber nicht nur durch Eluentanionen durch rein elektrostatische Wechselwirkungen beeinflussen. So kommen bei bestimmten Problemlösungen auch Eluentzusätze zum Einsatz, die zwar in ionischer Form vorliegen, aber deren Verhalten nicht mit der Gleichung 2.21 beschrieben werden kann. Solche Zusätze sind meist leicht polarisierbare und unter chromatographischen Bedingungen ionische Spezies. Zu nennen sind hier besonders Perchlorat und *p*-Cyanophenol. Diese Zusätze zeigen zusätzliche Wechselwirkungen, die sich von den elektrostatischen unterscheiden. Da aber einige Anionen durch genau

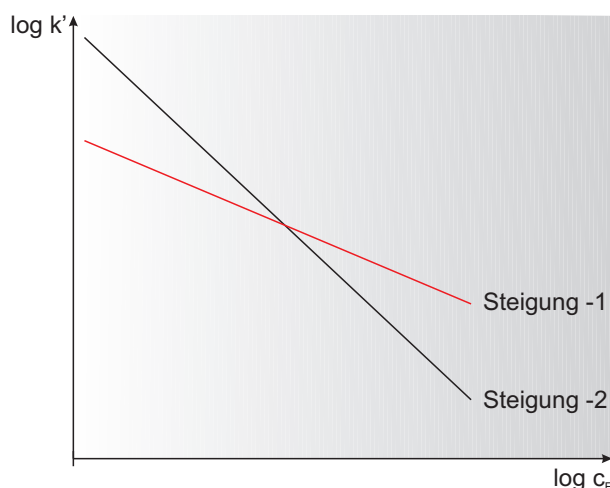


Abbildung 7.1: Doppeltlogarithmische Auftragung des Kapazitätsfaktors k'_A gegen die Eluentkonzentration $c(E^-)$. Eluent-Ionen und Analyt-Ionen sind monovalent bei Steigung -1, die Analyt-Ionen bei Steigung -2 divalent.

diese Wechselwirkungen auch zur Retention angeregt werden, wirken solche Zusätze selektiv auf diese nicht elektrostatischen Wechselwirkungen.

Im Falle des Zusatzes von *p*-Cyanophenol ist der Effekt in der Literatur beschrieben[126]. Die Zugabe von *p*-Cyanophenol hat nur einen geringen Einfluss auf die Retention der Analyten. Der Zusatz hat nur geringe Elutionskraft und ist ein hydrophobes Ion. So eluieren hydrophile Ionen, wie Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat und Sulfat, in gewohnter Weise. Allerdings zeigen Nitrat und Bromid ein verändertes Retentionsverhalten. Der Zusatz eines hydrophoben Eluentions zur mobilen Phase resultiert in einer effektiveren Verdrängung dieser Anionen auf der stationären Phase. Dabei wird Nitrat effektiver verdrängt als Bromid. Daraus resultiert in diesem Fall eine Koelution von Bromid und Nitrat, die vorher Basislinien getrennt vorlagen. Nitrat zeigt speziell auf stationären Phasen, die aus einem Gerüst aus aromatischen PS/DVB-Copolymeren aufgebaut sind, eine erhöhte Retention. Es wird vermutet, dass dieses Anion zu π - π -Wechselwirkungen mit dem aromatischen Grundgerüst befähigt ist[130]. Das aromatische *p*-Cyanophenol kann mit den π -Orbitalen stärker mit dem aromatischen Grundgerüst wechselwirken als Nitrat, somit wird eine Retentionszeitverringerung dieses und aller anderen polarisierbaren Anionen beobachtet.

7.5 Konzentration und pH-Wert des Eluenten

Die Konzentration eines Eluentions beeinflusst die Retention maßgeblich. Dies wird durch die Beeinflussung des Verdrängungsgleichgewichtes der Analyt- und Eluent-Anionen hervorgerufen, wie in Gleichung 7.1 ersichtlich.



Je höher die Eluentkonzentration ist, desto effizienter verdrängt der Eluent das Analytanion von der stationären Phase. Daraus resultiert eine verkürzte Retentionszeit. Von weitaus größerer Wichtigkeit ist aber die Selektivität. Der Umfang, in dem die Selektivität durch die Veränderung der Retentionszeit variiert werden kann, hängt von den Ladungen sowohl der Eluentanionen als auch der Analytanionen ab. In der Ionenchromatographie kann diese Abhängigkeit durch doppelt logarithmische Auftragung des Kapazitätsfaktors des Analyten gegen die Eluentkonzentration dargestellt werden, ersichtlich in Abbildung 7.1. Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit von monovalenten und divalenten Anionen. Eine Erhöhung der Konzentration des Eluenten verringert die Retentionszeiten der Analyten. Dabei reagieren divalente Anionen doppelt so stark wie monovalente Anionen.

7.6. NICHT IONISCHE ELUENTZUSÄTZE

Dies kann zu einer Veränderung der Retentionsreihenfolge und somit zu einer Selektivitätsänderung genutzt werden.

Der pH-Wert der mobilen Phase besitzt ebenfalls Einfluss auf die Retention und die Selektivität. Er beeinflusst die chemische Form der funktionellen Gruppe, die zum Ionenaustausch fähig ist. Zudem werden bei einer pH-Wert-Änderung die Eluent- und Analyt-Anionen beeinträchtigt. Dieser Effekt wird hauptsächlich in der nicht-suppressierten Ionenchromatographie für Anionen ausgenutzt. In den Fällen, in denen das Eluentanion eine schwache Säure oder ein Salz ist, wird die Veränderung des pH-Wertes eine Veränderung der Dissoziation der schwachen Säure hervorrufen. Somit wird auch das Elutionsgleichgewicht beeinflusst werden. In ähnlicher Weise werden auch Analyten, die schwache Säuren oder Basen sind, von dem vorliegenden pH-Wert beeinflusst werden, da deren Ladung auch stark von pH-Wert abhängt. Eine Erhöhung der Ladung des Analyten wirkt sich in einer erhöhten Retentionszeit aus. Durch die erhöhte Ladung ist der Analyt befähigt, stärkere Wechselwirkungen mit der stationären Phase einzugehen. Besonders Anionen wie Carboxylate, Fluoride, Phosphate, Silikate, Cyanide, Borate und die meisten Amine sind dabei von Bedeutung. Daher spielt die Einstellung des pH-Wertes besonders in den Fällen eine wichtige Rolle, in denen diese Analyten neben solchen vorliegen, die keine pH-Wert-Abhängigkeit aufweisen wie Salze starker Basen oder Säuren.

Die Strategie des Wechsels der Eluentstärke wird vor allem bei Hydroxideluents angewendet. Dadurch kann die Selektivität zwischen mono- und divalenten Anionen eingestellt werden. Wird der pH-Wert stark erhöht, erhält man nicht nur eine geänderte Bromid/Phosphat- und Nitrat/Sulfat-Selektivität, es kommt zudem zu einem Wechsel der Elutionsreihenfolge von Sulfat und Phosphat. Dies ist darin begründet, dass das Ladungsverhältnis von Phosphat rasch in dem verwendeten pH-Bereich ansteigt.

7.6 Nicht ionische Eluentzusätze

Nicht ionische Eluentzusätze sind in der Umkehrphasen-HPLC weit verbreitet. Aber auch in der Ionenchromatographie finden sie Verwendung. Es handelt sich dabei um Methanol, Butanol, Glycerin oder Acetonitril. Hauptsächlich Anwendungsgebiet dieser Zusätze sind Selektivitätsveränderungen in der suppressierten Ionenchromatographie. Diese Zusätze können eine Vielzahl von Effekten auf das Gleichgewicht der stationären Phase haben. So ist bekannt, dass diese Zusätze die Ionenaustauschaffinität der hydrophoben Anionen beeinflussen oder den Grad der Ionisation verändern (pK_a -Werte), Letzteres in Bezug auf schwache Säuren und Basen. Zusätzliche Effekte sind die Solvatation der funktionellen Gruppen wie auch der Analyten.

Die Zusätze, die die Selektivität beeinflussen können, werden durch drei Merkmale charakterisiert: Den Typ des Zusatzes, die chemische Struktur und die Konzentration im Eluenten. Beim Einsatz eines solchen Zusatzes muss beachtet werden, dass sowohl das Säulenmaterial kompatibel mit diesem ist, als auch der Suppressor diesen toleriert. Dies gilt nicht nur für die Art, sondern auch für die Konzentration. Viele Säulenmaterialien, aber auch viele Suppressoren tolerieren nur bestimmte Arten von Zusätzen und, wenn überhaupt, nur geringe Konzentrationen.

Durch den Einsatz von Acetonitril können hydrophobe Anionen wie Nitrit, Bromid und Nitrat in den Eigenschaften der Retention verändert werden. Mit steigendem Gehalt an Acetonitril verringert sich die Retention dieser Anionen. Nitrat zeigt sich hierbei als das Anion, das am stärksten vom Retentionsverlust betroffen ist. Daher wird angenommen, dass Acetonitril gezielt auf die Wechselwirkung mit dem aromatischen Grundgerüst der stationären Phase wirkt. Diese Beobachtung lässt aber keinen Rückschluss darauf zu, ob dieser Zusatz auf den Analyten oder aber auf die stationäre Phase wirkt. Acetonitril könnte zwar, ähnlich dem Verhalten von Perchlorat, jene Austauscherplätze auf der stationären Phase blockieren, die zusätzliche Wechselwirkungen mit dem Nitrat zulassen würden, allerdings wäre es auch möglich, dass das in dem Eluenten enthaltene Acetonitril in näherer Umgebung von Nitrat dessen chemische Natur so verändert, dass Nitrat nicht mehr fähig ist, zusätzliche Wechselwirkungen mit der stationären Phase einzugehen. Lediglich kann gesagt werden, dass Nitrat diese Art von Wechselwirkungen nur noch zu einem geringen Maße eingehen kann. Bei üblich hohen Konzentrationen von Acetonitril, größer als 50%, wird eine Umkehr der Retentionsreihenfolge von Sulfat und Phosphat

beobachtet. Dieser Effekt lässt sich mit dem Einfluss der Ionization und Solvation, sowohl des Eluenten als auch des Analyten, beschreiben. Ähnliche Effekte sind auch beim Einsatz von Carbonat/Bicarbonat-Eluenten in Verbindung mit aliphatischen Alkoholen[131] und Phthalsäureeluenten mit Acetonitril in der nicht suppressierten Anionenchromatographie bekannt[132].

8 Regioselektive Herstellung neuer oberflächenfunktionalisierter Anionenaustauscher

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Arten von Trägermaterialien für den Einsatz in der Ionenchromatographie entwickelt. Grundlage dazu war das verbesserte Verständnis der auf der Oberfläche stattfindenden Mechanismen. Die Majorität basiert auf Polymer- oder Silikatnetzwerken, wobei in der Ionenchromatographie die Polymernetzwerke im Gegensatz zur HPLC dominieren. Dies ist in der größeren pH-Stabilität organischer Polymernetzwerke begründet, die den Einsatz von stark basischen Eluenten erst ermöglichen.

Stationäre Phasen zum Einsatz in der Ionenchromatographie unterscheiden sich aber nicht nur in der Art des Trägermaterials, sondern auch auf mikroskopischer Ebene. Wichtige Unterscheidungsparameter sind hierbei die Porengröße, Verteilung des Trägermaterials und die makroskopische Kapazität. Höherkapazitative Ionenaustauscher ($>1 \text{ mequiv g}^{-1}$) kommen vornehmlich beim Einsatz in der Kationenchromatographie zum Tragen. Von weitaus größerer Bedeutung sind allerdings die niederkapazitiven Anionenaustauscher. Die Anwendung findenden Trägermaterialien bei oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschern basieren meist auf Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren, Polymethacrylaten und Polyvinylsubstraten. Erstere finden die größte Anwendung, da Styrol-Divinylbenzol-Copolymere stabil in einem pH-Bereich von 0 bis 14 sind und somit die Anwendung eines breiten Bereiches an Eluenten garantieren. Die Copolymerisation von Divinylbenzol (DVB) als Quervernetzer ist erforderlich, um eine mechanische Stabilität des Trägermaterials zu gewährleisten. Der Anteil an DVB wird üblicherweise in Gewichtsprozent angegeben, welches als weiteres Charakterisierungsmerkmal eines Anionenaustauschers angesehen werden kann. Zusätzlich kann zwischen Mikro- und Makroporosität unterschieden werden.

Die Funktionalisierung erfolgt durch Funktionalisierung des Styrol-Divinylbenzol-Netzwerks. Hierfür stehen verschiedenste Reaktionen zur Verfügung, wobei bisher die direkte Sulfonierung in Schwefelsäure oder Oleum als geeignet zur Einführung von negativ geladenen Funktionen angesehen wurde. Die Reaktion findet direkt an dem aromatischen Netzwerk statt und die so erhaltenen Sulfonsäuregruppen sind vollständig deprotoniert, sodass man eine hohe Austauscherdichte erhält. Die Morphologie des Copolymer-Netzwerks wird damit nicht verändert und die Reaktion verläuft unselektiv an beiden, zum aromatischen Netzwerk polymerisierten, Monomeren ab. Um positiv geladene Funktionen auf der Oberfläche eines Partikels zu erhalten, kommen verschiedene Verfahren zum Einsatz. Beispielsweise werden mit Hilfe von Chlorsulfonsäure Chlormethylgruppen in das aromatische Netzwerk eingeführt, die in einer abschließenden Reaktion mit einem tertiären Amin zu positiv geladenen quartären Ammoniumgruppen überführt werden können.

Sowohl die Einführung von negativ geladenen Funktionen mit Schwefelsäure als auch von positiv geladenen Funktionen mit Chlorsulfonsäure und anschließender Funktionalisierung verläuft weder selektiv an den beteiligten Monomeren noch morphologisch selektiv.

Morphologisch selektive Funktionalisierungen sind von außerordentlichem Interesse für die Herstellung von Anionenaustauschern. Durch eine selektive Synthese können Asymmetrien reduziert, Trennleistungen erhöht und Selektivitäten gezielt gesteuert werden. Die Untersuchung solcher Anionenaustauscher ist folglich von großem Interesse in der Anwendung. Daher ist die Entwicklung neuer Konzepte nötig. Die hier untersuchten Konzepte sind:

-
- **EVOI-Methode:** Beschichtung konventioneller, unfunktionalisierter Trägermaterialpartikel mit präfunktionellen Monomeren. Untersuchung des Trennverhaltens und der Durchführbarkeit. Verbesserung der mechanischen Stabilität der Beschichtung durch Quervernetzung aufgetragener Schichten. Untersuchung des Einflusses aromatischer und hydrophiler Beschichtungen auf das Trennverhalten. Anwendbarkeit zur Trennung von Kohlenhydraten und zur weiteren Funktionalisierung, beispielsweise zum Aufbau dendritischer Strukturen (Kapitel 8.1 auf der nächsten Seite).
 - **EVOII-Methode:** Pfropfpolymerisation kationischer Ionomerlösungen auf unfunktionalisiertes Trägermaterial zur Herstellung von Anionenaustauschern. Untersuchung des Trennverhaltens der so hergestellten Anionenaustauscher. Einfluss dieser Phasen auf die Asymmetrie der erhaltenen Signale und deren Trennleistung. Untersuchung des Syntheseverhaltens der eingesetzten Ionomerlösungen. Eignung dieser Phasen zur Trennung von anorganischen und organischen Analyten sowie der Trennung von Kohlenhydraten (Kapitel 8.2 auf Seite 118).
 - **EVOIII-Methode:** Pfropfpolymerisation kationischer Ionomere. Isolierung der Ionomere zur Verbesserung der Kontrollierbarkeit des Herstellungsverfahrens. Einführung neuer Anionenaustauscherfunktionen und deren spezielles Trennverhalten. Eignung dieses Typs Anionenaustauscher für die Trennung von Kohlenhydraten, organischen und anorganischen Anionen. Vergleich der Trenneigenschaften zu kommerziell erhältlichen Phasen. Vorteile einer homogenen Hydratisierung der Anionenaustauscherfunktionen im Vergleich zu anderen Anionenaustauschern (Kapitel 8.3 auf Seite 159).
 - **EVOIII-Methode zur Herstellung pellikularer oder agglomerierter Anionenaustauscher:** Pfropfpolymerisation anionischer Monomere auf unfunktionalisiertes Trägermaterial zur Herstellung agglomerierter Anionenaustauscher. Untersuchung des Trennverhaltens pellikularer Latexaustauscher durch Verringerung der Oberflächenladung, Einfluss auf Asymmetrie und Selektivität. Herstellung agglomerierter Anionenaustauscher auf Basis von Polyelektrolyten. Untersuchung dieser neuartigen Phasen hinsichtlich Selektivität, Stabilität und Anwendbarkeit in der Trennung anorganischer und organischer Anionen sowie zur Trennung von Kohlenhydraten (Kapitel 10 auf Seite 255).

8.1 EVOI-Methode - Funktionalisierung durch Beschichtung von Trägermaterialien

Oberflächenfunktionalisierte Trägermaterialien finden häufig Einsatz bei der Trennung von Ionen. Diese sind kommerziell erhältlich und in der Literatur beschrieben[129]. Weitere Möglichkeiten, funktionelle Gruppen auf der Oberfläche eines Trägermaterials zu etablieren, stellen die Beschichtungsreaktionen (engl. *coating*) oder die Pfropfpolymerisationen (engl. *grafting*) dar. Dies geschieht meist durch einen weiteren Polymerisationsschritt, der nicht zum Aufbau des Netzwerkes des Trägermaterials dient, sondern zur Einführung funktioneller oder präfunktioneller Gruppen auf dessen Oberfläche. Solche Beschichtungsreaktionen unterliegen einer weitaus größeren Selektivität als Funktionalisierungsreaktionen mit hochreaktiven Substanzen. So kann eine Beschichtungsreaktion zu einer Hülle um ein Polymer führen oder aber gezielt mit bestimmten Polymeren eines Copolymer-Netzwerkes reagieren. Die Vorteile einer geringen Schichtdicke der am Ionenaustausch beteiligten Hülle liegen vor allem am besseren Massentransfer von der mobilen zur stationären Phase[133].

8.1.1 Definition	97
8.1.2 Monomere zur Beschichtung	98
8.1.3 Funktionalisierung der Monomere	101
Funktionalisierung von Styrolderivaten	101
Funktionalisierung von Methacrylaten	101
8.1.4 Synthese und Charakterisierung	102
Beschichtung eines VBC/DVB-Trägermaterials mit Vinylbenzylchlorid	102
Untersuchung der Reaktionstemperatur auf die Beschichtungsreaktion	102
Einfluss der eingesetzten Monomermenge auf die Austauschkapazität bei Styrol-Derivaten	103
Beschichtung mit VBC und Quervernetzer	105
Beschichtung mit GMA	107
Beschichtung mit GMA und Quervernetzer	109
Vergleich verschiedener Präfunktionalisierungsverfahren	112
8.1.5 Chromatographische Eigenschaften	112
Vergleich aromatischer und hydrophiler Beschichtung des Trägermaterials	113
Trennung von anorganischen Anionen	113
Trennung von Kohlenhydraten	116
Langzeitstabilitätstest dieses Säulentyps	116

8.1.1 Definition

Die Beschichtung eines Partikels führt zu einer Hülle, die den Partikel umschließt. Dadurch entsteht eine Beschichtung, die den Radius des Partikels vergrößert. Neben den unten vorgestellten Verfahren existiert noch ein weiteres Verfahren, das zu dieser Anordnung von Schichten führt, in diesem Kapitel allerdings keine Erwähnung findet. Die Herstellung von Kern-Hülle-Partikeln (engl. *Core-Shell*) führt zu Partikeln, die obiger Beschreibung entsprechen[134]. Allerdings bedingen diese Partikel eine Synthese, die zu solchen führt. Da in diesem Kapitel nur solche Herstellungsverfahren Anwendung finden, die über nachträgliche Modifizierung des Partikels zu einem solchen Aufbau führen, werden Kern-Hülle-Polymerisationen nicht berücksichtigt.

Die Beschichtung eines Partikels erfolgt durch Aufbringen einer Schicht auf den Trägermaterialpartikel. Dabei werden folgende Methoden unterschieden, die in Abbildung 8.1 auf der nächsten Seite schematisch dargestellt sind:

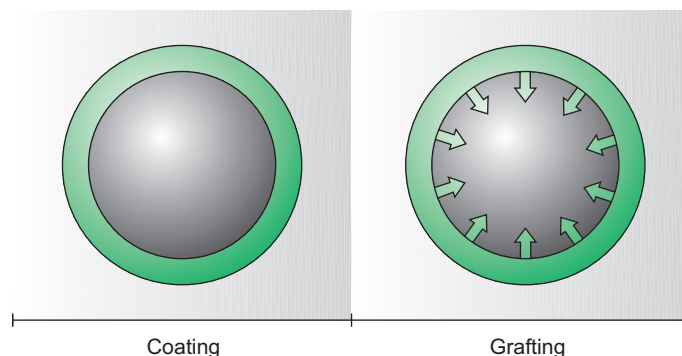


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung zwischen Beschichtungs- (engl. *coating*) und Pfropfreaktionen (engl. *grafting*) im Vergleich.

- Beschichtungsreaktionen. Bei diesen Reaktionen wird eine Schicht auf das Trägermaterial durch Adsorption aufgebracht. Nach Generierung dieser Schicht wird diese durch geeignete Reaktionen, in den meisten Fällen durch Polymerisation, irreversibel auf dem Trägermaterial durch Einkapselung fixiert[135]. Die Schicht muss dabei nicht über kovalente Bindungen mit dem Trägermaterial verfügen. Dadurch, dass die erhaltene Schicht nicht mit dem Trägermaterial kovalent gebunden ist, muss diese vollständig und in einer gewissen Schichtdicke vorhanden sein, damit eine irreversible Fixierung auf der Oberfläche gewährleistet ist. Diese Methode ist in der Anionenchromatographie von Nachteil, da die Schichtdicke den Massentransfer nachteilig beeinflusst.
- Pfropfreaktionen. Bei dieser Methode wird ausgehend von Funktionalitäten auf der Oberfläche eine Schicht auf dem Trägermaterialpartikel erzeugt. Die Reaktion erfolgt meist durch Polymerisation, es entstehen Polymerketten, die eine Schicht bilden. Die entstandene Schicht muss nicht vollständig sein. Durch kovalente Bindungen sind die erzeugten Polymerketten auf der Oberfläche irreversibel fixiert[136, 137]. Bei ausreichender Anzahl pfropfpolymerisierter Ketten entsteht aus der Vielzahl der Polymerketten eine Beschichtung, die durch anziehende Wechselwirkungen, wie Van-der-Waals-Wechselwirkungen begünstigt ist. Dadurch sind geringe Schichtdicken realisierbar, die den Massentransfer in der Anionenchromatographie begünstigen.

Die Einteilung in die einzelnen Methoden zur Herstellung eines beschichteten Anionenaustauschers ist nicht immer klar zu unterscheiden[138, 139]. Bei der Beschichtung durch Monomere, die vinylische Funktionalitäten besitzen, auf aromatisches PS/DVB-Trägermaterial kann es durch radikalische Polymerisation nicht nur zur Polymerisation der Beschichtungsreagenzien kommen, sondern ebenfalls zur Reaktion dieser mit dem Trägermaterial. Um dies zu vermeiden, setzt man üblicherweise Trägermaterialien ein, die nicht mit derselben Reaktion umgesetzt werden können wie die Beschichtungsreagenzien. Die in diesem Kapitel beschriebenen Reaktionen gehen dennoch von Trägermaterialien aus, die kompatibel zur Beschichtungsreaktion sind. Dies ist für diese Untersuchung nicht weiter von Bedeutung.

8.1.2 Monomere zur Beschichtung

Die Beschichtung eines Trägermaterials durch Monomere stellt eine vielseitig genutzte Funktionalisierungsmöglichkeit von stationären Phasen dar. Viele chromatographische Verfahren in der HPLC nutzen diese Art der Funktionalisierung. Ein Großteil der Beschichtungsreaktion wird dazu verwendet, eine morphologisch nutzbare stationäre Phase chemisch so zu modifizieren, dass diese die chemischen Bedingungen des angewendeten Verfahrens übersteht. Zudem ist eine Beschichtung meist zur weiteren Funktionalisierung nötig[140]. Silika- und Zirkoniumträgermaterialien werden üblicherweise mit Polymernetzwerken beschichtet, die durch eine weitere

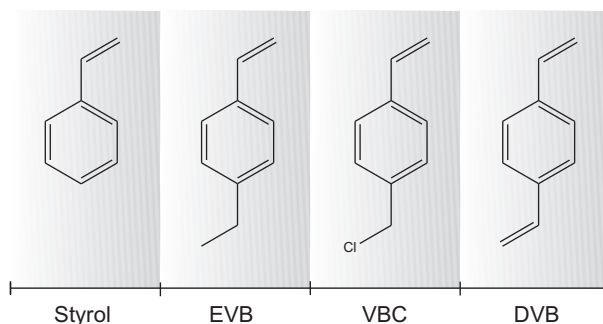


Abbildung 8.2: Monomere auf Styrolbasis: Styrol, Ethylvinylbenzol (EVB), Vinylbenzylchlorid (VBC), Divinylbenzol (DVB).

Funktionalisierung zur Anwendung in der Umkehrphasen-HPLC modifiziert werden können[141]. Die Trägermaterialien sind unimodal und können in Partikeldurchmessern, die geeignet für den Einsatz als stationäre Phase sind, hergestellt werden[142]. Die Modifizierung geschieht durch Beschichtung mit geeigneten Monomeren, die dann durch eine Vielzahl organischer Reaktionen zum Einsatz in der Umkehrphasen-HPLC modifiziert werden können. Durch eine derartige Beschichtung können Trägermaterialien von den chromatographischen Bedingungen so weit abgeschirmt werden, dass diese nicht den chemischen Bedingungen widerstehen müssen.

In der Anionenchromatographie sind beschichtete Trägermaterialien nicht üblich. Die verwendeten Trägermaterialien werden meist durch Copolymerisation mindestens eines präfunktionellen Monomers hergestellt, das durch eine geeignete Funktionalisierung Anionenaustauschkapazität erhält. Die resultierende Selektivität oberflächenbeschichteter Verfahren ist dadurch eine Kombination aus funktioneller Gruppe und verwendetem Grundpolymer. Trägermaterialien aus Polystyrol zeigen, unabhängig von der Funktionalisierung, meist asymmetrische Signalförmungen und ein geringes Auflösungsvermögen von Fluorid zum Totvolumensignal, während Trägermaterialien auf Basis von Methacrylaten eine verbesserte Symmetrie und Fluorid Basislinien getrennt vom Totvolumensignal zeigen.

Ausgehend von einem aromatischen PS/DVB-Copolymer, das als Trägermaterial dient, kann dieses nach Beschichtung durch ein Monomer oder Copolymernetzwerk eingekapselt werden[143, 144]. Dadurch erhält das resultierende Material die chemischen Eigenschaften der Beschichtung in einer chromatographischen Trennung. Durch die Beschichtung mit Styrolderivaten bleiben die Eigenschaften erhalten, bei geeigneter Wahl der präfunktionellen Styrolderivate kann so aber die Funktionalisierung erleichtert werden[145]. Die zur Verfügung stehenden Styrolderivate sind in Abbildung 8.2 gezeigt. Durch die Beschichtung mit VBC werden präfunktionelle Gruppen in die Beschichtung des ansonsten nicht durch direkte Aminierung zu funktionalisierenden PS/DVB-Trägermaterials eingeführt. VBC lässt sich durch direkte Aminierung mit einem tertiären Amin in ein funktionelles Monomer überführen, das eine quartäre Ammoniumgruppe trägt. Durch Copolymerisation von DVB innerhalb der Beschichtung kann die mechanische Stabilität erhöht werden[146]. Trägermaterialpartikel erhalten die mechanische Stabilität durch Quervernetzung. Diese wird unter chromatographischen Bedingung auch benötigt, um Staudrucke bis 30 MPa unbeschadet zu überstehen.

Durch Beschichtung eines aromatischen Trägermaterials mit Methacrylaten werden Anionenaustauscher erhalten, die unter chromatographischer Sicht über ein polares Trägermaterial verfügen. Der aromatische Einfluss des Trägermaterials verliert an Relevanz, da der Anionenaustausch nur an der Oberfläche eines Trägermaterials stattfindet. Die zur Verfügung stehenden Methacrylate sind in Abbildung 8.3 auf der nächsten Seite dargestellt. Es sind unzählige Methacrylate bekannt. Als präfunktionelle Methacrylate dienen HEMA, HPMA, THFMA und GMA. GMA wurde in Rahmen dieser Arbeit eingesetzt, da es sich durch eine Ringöffnungsreaktion direkt funktionalisieren lässt. Als Quervernetzer dienen EGDMA, BDDMA, BDDA, die analog zu dem aromatischen Quervernetzer zwei zur Polymerisation geeignete Gruppen tragen. So entstehen Trägermaterialien, die in der Ionenchromatographie ein Verhalten zeigen, wie es für Anionenaustauscher aus Methacrylat-Copolymeren erwartet wird. Zusätzlich zeigen diese Trägermaterialien die mechanische Stabilität von PS/DVB-Trägermaterialien.

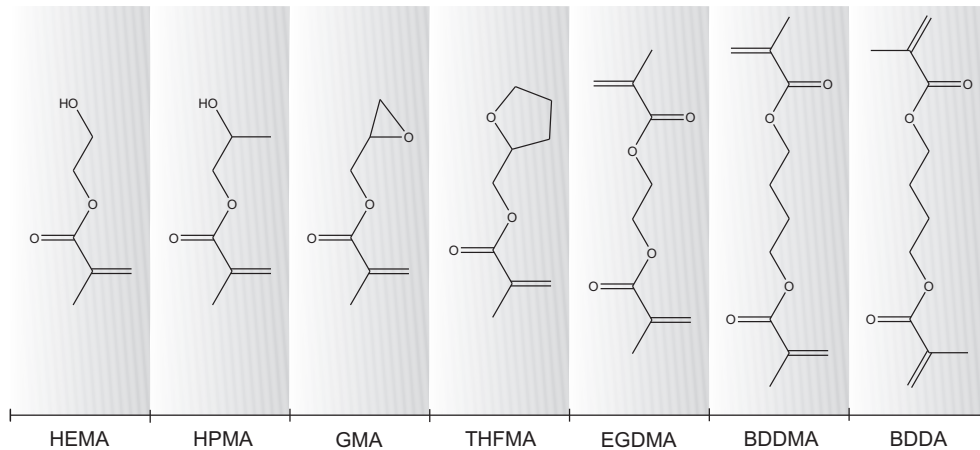


Abbildung 8.3: Monomere auf Methacrylatbasis: Präfunktionelle Methacrylatmonomere (HEMA, HPMA, GMA, THFMA) und quervernetzende Methacrylatmonomere (BDDMA, EGDMA, BDDA).

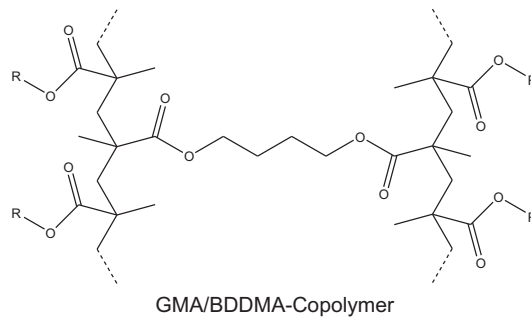


Abbildung 8.4: Schematische Darstellung einer GMA/BDDMA-Struktureinheit eines Methacrylat-Copolymers.

Die erhaltenen Signalsymmetrien sollten höher als die der PS/DVB-Analoga sein, wobei auch Fluorid eine nennenswerte Auflösung vom Totvolumensignal zeigen sollte. Ein Ausschnitt aus der Struktur eines quervernetzten GMA/BDDMA-Copolymers ist in Abbildung 8.4 gezeigt.

Allerdings besitzen Methacrylate den Nachteil, dass die Monomere über eine höhere Wasserlöslichkeit durch die erhöhte Hydrophilie verfügen. In Tabelle 8.1 ist die Wasserlöslichkeit einiger ausgewählter Monomere angegeben. Für viele Monomere sind keine Angaben zur Wasserlöslichkeit vorhanden. Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass Methacrylate tendenziell eine höhere Wasserlöslichkeit besitzen als aromatische Monomere. Die Kenntnis der Wasserlöslichkeit ist für die Synthese von Wichtigkeit, da diese auf einer Verteilung zwischen wässriger, fluider Phase und lipophiler Trägermaterialpartikel beruht[148, 149].

Durch die Beschichtung von Trägermaterialien können Selektivitäten erhalten werden, die denen der Beschichtung ähnlicher sind als denen des Trägermaterials. Dadurch lassen sich chromatographische Vorteile von Monomeren ausnutzen, ohne das Trägermaterial neu synthetisieren zu müssen[150]. Als Trägermaterial kann, un-

Tabelle 8.1: Wasserlöslichkeit der verschiedenen Monomere[147].

	Styrol	VBC	DVB	THFMA	GMA	HPMA	HEMA	EGDMA
Monomer in Wasser	0,024%	k.A.	unlöslich	unlöslich	k.A.	10,7%	unbegrenzt	< 0,5 %
Wasser in Monomer	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	21,0%	unbegrenzt	k.A.

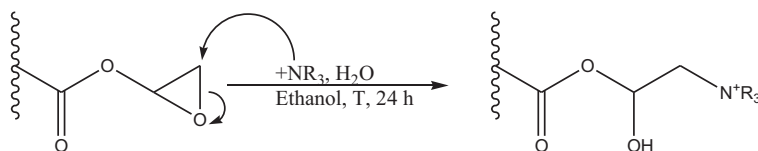


Abbildung 8.5: Direkte Aminierung eines GMA-haltigen Copolymers mit tertiärem Amin.

abhängig von dem zur Beschichtung gewählten Monomer, ein erhältliches aromatisches Copolymer eingesetzt werden. Durch die Beschichtung mit mindestens einem präfunktionellen Monomer verkürzt sich die Synthese eines in der Ionenchromatographie einsetzbaren Anionenaustauschers um den Schritt der Einführung einer präfunktionellen Gruppe.

8.1.3 Funktionalisierung der Monomere

Für die Ionenchromatographie werden, im Gegensatz zur herkömmlichen HPLC, funktionelle Gruppen auf der stationären Phase benötigt. Diese müssen die benötigte Anionenaustauschkapazität zur Verfügung stellen. Üblicherweise kommen hier quartäre Ammoniumgruppen zum Einsatz. Diese sind in Kapitel 6 auf Seite 77 erläutert. Eine Vielzahl von quartären Ammoniumgruppen steht zur Auswahl, die die Selektivität und die Trennung beeinflussen. Um sie in einer stationären Phase zu etablieren, werden Möglichkeiten zur Funktionalisierung benötigt. Dafür existieren zwei Möglichkeiten. Der Synthese eines Trägermaterials schließt sich eine Funktionalisierung an. Diese nachträgliche Funktionalisierung umfasst meist eine Chloromethylierung mit Chlorsulfonsäure zur Einführung einer Chlormethylgruppe in das aromatische Gerüst eines PS/DVB-Trägermaterials. Die zweite Möglichkeit stellt die Copolymerisation mindestens eines präfunktionellen Monomers dar. Es lässt sich entweder direkt mit tertiären Aminen zu quartären Ammoniumgruppen funktionalisieren oder kann durch eine geeignete Reaktion in solche umfunktionalisiert werden. Die Auswahl präfunktioneller Monomere umfasst zum Beispiel Styrolerivate wie Vinylbenzylchlorid.

In diesen Fällen erfolgt durch die Substitution des Chlors einer Chloroalkylkette durch ein tertiäres Amin. Es bildet sich eine quartäre Ammoniumgruppe, die zum Anionenaustausch geeignet ist. Im Falle von Methacrylaten erfolgt die Funktionalisierung nach den in Kapitel 8.1.2 auf Seite 99 erwähnten Reaktionsmechanismen.

Funktionalisierung von Styrolderivaten

Zur Beschichtung mit Styrolderivaten wurden Polymerbeschichtungen gewählt, die als präfunktionelle Gruppen zur Substitution durch tertiäre Amine geeignet sind. Selbst bei Copolymerisation wurde zumindest ein Monomer gewählt, das diese Bedingung erfüllt. Dadurch entfällt ein Präfunktionalisierungsschritt und die Funktionalisierung dieser Beschichtungsreaktionen kann direkt durch ein geeignetes tertiäres Amin erfolgen. Das präfunktionelle Monomer trägt am Aromaten eine Chlormethylgruppe, die mit einem tertiären Amin durch eine nukleophile Substitutionsreaktion in ein quartäres Ammoniumion umgesetzt werden kann. Die Reaktion mit polaren Aminen ist in wässriger Umgebung durchführbar. Beim Einsatz unpolarer Amine kann es von Vorteil sein, Lösungsvermittler wie Ethanol einzusetzen.

Funktionalisierung von Methacrylaten

Epoxide lassen sich mit einem Nukleophil öffnen. Die Umsetzung von GMA-(Co-)Polymer mit tertiären Aminen liefert ein quartäres Ammoniumion. Abbildung 8.5 zeigt schematisch eine Ringöffnung von GMA. Die funktionelle Gruppe wird aus sterischen Gründen regioselektiv am niedriger substituierten Kohlenstoffatom angelagert. Das intermediär entstehende Ammonium-Alkoholat Zwitterion wird bei saurer Aufarbeitung in

den korrespondierenden Alkohol überführt. Die beschriebene Reaktion wurde schon vielfach zur Generierung von oberflächenfunktionalisierten Ionenaustauschern verwendet und die resultierenden Materialien hinreichend charakterisiert [151, 152, 126]. Das Aminierungsreagenz besteht dabei aus einer Mischung des Amins mit einem organischen Lösungsmittel. Die Literatur zeigt aber auch Möglichkeiten auf, die Ringöffnungsreaktionen ohne Lösungsmittel durchzuführen.

Das gespannte Epoxidringssystem besitzt eine hohe Reaktivität. Es ist daher nicht auszuschließen, dass der Ring bereits nach der Beschichtungsreaktion auf dem Trägermaterial geöffnet ist und in Form eines Diols vorliegt. Unter bestimmten Voraussetzungen kann eine Ringöffnung in wässriger Umgebung eintreten [153].

8.1.4 Synthese und Charakterisierung

Beschichtungsreaktionen stellen eine Möglichkeit dar, ein Trägermaterial mit präfunktionellen Gruppen auf der Oberfläche zu synthetisieren. Ausgangspunkt aller Beschichtungsverfahren, die in diesem Kapitel beschrieben werden, war ein unfunktionalisiertes PS/DVB-Trägermaterial. Dieses Trägermaterial lässt sich üblicherweise durch geeignete Funktionalisierung als Trägermaterial für pellikulare oder agglomerierte Anionenaustauscher einsetzen oder aber durch direkte Funktionalisierung als oberflächenfunktionalisierter Anionenaustauscher. Anionenaustauscher auf Basis dieses Trägermaterials zeigen hohe Trennleistungen und mechanische sowie chemische Stabilität gegenüber den chromatographischen Bedingungen.

Die Beschichtungsreaktionen wurden alle in Reaktoren unter Schutzgas durchgeführt, da es sich um radikalisch initiierte Polymerisationen handelte. Die Reaktoren wurden durch einen Thermostaten temperiert. Die Beschichtungsreaktionen wurden, wenn möglich, unter konstanten Bedingungen durchgeführt, um die Vergleichbarkeit der erhaltenen beschichteten Materialien zu gewährleisten.

Beschichtung eines VBC/DVB-Trägermaterials mit Vinylbenzylchlorid

Die Herstellung eines beschichteten Trägermaterials zum Einsatz in der Ionenchromatographie geschieht durch eine weitere radikalische Polymerisation eines präfunktionellen Monomers in Suspension unter geeigneten Bedingungen.

Das Trägermaterial P040302Bpc wurde durch das Ugelstadt-Zweischritt-Polymerisationsverfahren in diesem Arbeitskreis hergestellt und wird üblicherweise zur Herstellung von pellikularen Anionenaustauschern verwendet. Dieses Trägermaterial ist ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit 55% Quervernetzungsgrad. Es handelt sich hierbei um 4,6- μm -Partikel mit enger Größenverteilung. Das Trägermaterial kann in einer Lösung von Ethanol und Wasser in Suspension gebracht werden und wird anschließend radikalisch mit Vinylbenzylchlorid umgesetzt. Die so erhaltenen Partikel werden aufgereinigt und zum Einsatz in der Ionenchromatographie zu Säulen konfektioniert.

Untersuchung der Reaktionstemperatur auf die Beschichtungsreaktion

Die Reaktionstemperatur der radikalischen Polymerisation ist entscheidend für den Verlauf der Beschichtungsreaktion. Der eingesetzte Radikalstarter wird thermisch initialisiert und somit wird durch die vorliegende Temperatur die Konzentration freier Radikale bestimmt. Zudem unterscheidet sich die Löslichkeit der eingesetzten Monomere in der flüssigen Phase bei verschiedenen Temperaturen.

In Anlehnung an die Synthese von Latexpartikeln als pellikulare Ionenaustauscher wurde unter ähnlichen Bedingungen eine Beschichtungsreaktion durchgeführt. Unter diesen Bedingungen treten die Beschichtungsreaktionen mit der Latexbildungsreaktion in Konkurrenz. Die Reaktionsbedingungen sind bei D090804R1 so gewählt, dass ohne Zugabe von Trägermaterial Latexpartikel im unteren Nanometerbereich synthetisiert werden würden. Die Reaktionsbedingungen lassen es zu, dass sich Monomertröpfchen in der fluiden Phase bilden

Tabelle 8.2: Reaktionsbedingungen zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Beschichtungsreaktionen.

ident _{Synthese}	D090804R1	D090804R2	D090804R6	D090804R10
Trägermaterial	4,5 g P040302Bpc	2,5 g P040302Bpc	2,5 g P040302Bpc	2,5 g P040302Bpc
Monomer	6,2 g VBC	1,3 g VBC	1,3 g VBC	1,3 g VBC
Monomer-Polymer-Verhältnis / m/m	1,378	0,520	0,520	0,520
Temperatur / K	313	313	328	343
Reaktionsdauer / h	18	4	4	4
Funktionalisierung	DMEA	DMEA	DMEA	DMEA
ident _{Säule}	gelartige Masse	gelartige Masse	D090804R6DMEA	D090804R10DMEA

und Mizellen durch Diffusion des Monomers ausbilden, in denen durch die freien Radikale Latexpartikel entstehen. Hierbei stehen die Monomertröpfchen über die fluide Phase mit den Mizellen im Gleichgewicht, da das Monomer, in diesem Fall Vinylbenzylchlorid, schlecht wasserlöslich ist. Bedingt durch die Anwesenheit von Styrol-Divinylbenzol-Partikeln wird dieses Gleichgewicht gestört. Die Partikel sind unpolar und Monomer ist an der Oberfläche, aber auch in dem Partikel selbst, löslich, da das Milieu unpolar ist. Da der Radikalstarter selbst wasserlöslich ist und somit nur durch Übertragung des Radikals auf ein Monomer an Reaktionsorte, die sowohl bei der Latexpartikelsynthese als auch bei der Beschichtungsreaktion unpolar sind, gelangen kann, können beide Reaktionen simultan in Konkurrenz ablaufen.

Zur Untersuchung wurden vier Synthesen durchgeführt, die in Tabelle 8.2 dargestellt sind. D090804R1 wurde dabei parallel zur Latexsynthese durchgeführt, die Reaktionsdauer und Temperatur entsprechen der Standardsynthese dieser Partikel. Im Gegenzug dazu wurde bei D090804R10 die Synthese so gewählt, dass keine oder nur geringe Mengen Latexpartikel bei der Synthese entstehen können. Die Reaktionstemperatur ist so hoch gewählt, dass die Zahl der freien Radikale so hoch ist, dass die Reaktion bei einer Latexpartikelsynthese nicht mehr alleine in Mizellen, sondern ebenfalls in den Monomertröpfchen ablaufen würde. Zudem ist bei einer derartig hohen Temperatur das Monomer nicht komplett wasserunlöslich, befindet sich demnach in der fluiden Phase und polymerisiert dort. Das Monomer kann allerdings in dem anwesenden, unpolare Styrol-Divinylbenzol-Polymer gut absorbiert werden. Untersuchungen durch dynamische Laserlichtstreuung nach Beendigung der Reaktion zeigten bei allen Synthesen dieser Synthesereihe keine Teilchen im Bereich von 1–1000 nm. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Konkurrenzreaktion der Latexpartikelbildung so weit unterliegt, dass diese keinen störenden Einfluss auf die ablaufende Beschichtungsreaktion hat.

Das Verfahren zur Beschichtung von Trägermaterialien kann zur Synthese von oberflächenbeschichteten Anionenaustauschern eingesetzt werden. Bei der Synthese laufen keine Konkurrenzreaktionen wie Latexpartikelbildung ab. Die eingesetzte Monomermenge in dieser Untersuchung war sehr hoch gewählt, sodass keine Trägermaterialien synthetisiert werden konnten, die sich zu einem Anionenaustauscher funktionalisieren ließen. Durch den Einsatz von geringeren Mengen Beschichtungsreagenz kann dieser Effekt kompensiert werden.

Einfluss der eingesetzten Monomermenge auf die Austauschkapazität bei Styrol-Derivaten

Die Beschichtung des Trägermaterials erfolgt zweckmäßig mit einem präfunktionellen oder funktionellen Monomer. Diese werden auf der Oberfläche des Trägermaterials gebunden und im Falle eines präfunktionellen Monomers nach der Polymerisation funktionalisiert.

Bei der Umsetzung von Styrol-Divinylbenzol-Copolymer als Trägermaterial mit Vinylbenzylchlorid entsteht ein präfunktionelles Trägermaterial. Dieses kann anschließend aufgereinigt und weiter funktionalisiert werden.

Tabelle 8.3: Reaktionsbedingungen zur Untersuchung des Einflusses der eingesetzten Monomermenge auf die Beschichtungsreaktionen (Reaktionstemperatur 343 K , Reaktionsdauer 4 h).

ident _{Synthese}	D090804R14c	D090804R14e	D090804R14b
Trägermaterial	2,50 g P040302Bpc	2,50 g P040302Bpc	2,50 g P040302Bpc
Monomer	0,25 g VBC	0,38 g VBC	0,50 g VBC
Monomer-Polymer-Verhältnis / m/m	0,10	0,15	0,20
Funktionalisierung	EDMA	EDMA	EDMA
Sedimentationen	1	1	1
ident _{Säule}	D090804R14cEDMA	D090804R14eEDMA	D090804R14bEDMA
Kapazität / μ equiv	150	160	165

ident _{Synthese}	D090804R14f	D090804R14a	D090804R14g
Trägermaterial	2,50 g P040302Bpc	2,50 g P040302Bpc	2,50 g P040302Bpc
Monomer	0,75 g VBC	1,00 g VBC	1,25 g VBC
Monomer-Polymer-Verhältnis / m/m	0,30	0,40	0,50
Funktionalisierung	EDMA	EDMA	EDMA
Sedimentationen	1	1	1
ident _{Säule}	D090804R14fEDMA	D090804R14aEDMA	D090804R14gEDMA
Kapazität / μ equiv	290	460	542

ident _{Synthese}	D090804R14d	D090804R15	D090804R16
Trägermaterial	2,50 g P040302Bpc	2,50 g P040302Bpc	2,50 g P040302Bpc
Monomer	1,50 g VBC	2,50 g VBC	4,00 g VBC
Monomer-Polymer-Verhältnis / m/m	0,60	1,00	1,60
Funktionalisierung	EDMA	EDMA	gelartige Substanz, nicht weiter umsetzbar
Sedimentationen	2	3	
ident _{Säule}	nicht	nicht	
Kapazität / μ equiv	konfektionierbar	konfektionierbar	

Dazu dient die Umsetzung mit tertiären Aminen, die durch eine Substitutionsreaktion quartäre Ammoniumgruppen auf der Oberfläche des Trägermaterials erzeugen.

Das Vinylbenzylchlorid wird radikalisch mit dem Trägermaterial polymerisiert. Die umgesetzte Vinylbenzylchloridmenge bestimmt die erhaltene Austauschkapazität nach der Funktionalisierung mit einem geeigneten Amin. Zur Untersuchung der optimalen Monomermenge wurden neun Synthesen mit unterschiedlichen Monomermengen durchgeführt, die in Tabelle 8.3 aufgeführt sind. Zur Synthese wurden jeweils 2,50 g P040302Bpc als Trägermaterial mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen Vinylbenzylchlorid umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen wurden beibehalten. Während der Beschichtungsreaktion konnte man bei den Synthesen D090804R15 und D090804R16 Flockenbildung beobachten, während die Synthesen D090804R14a-g homogene Suspensionen waren. Anschließend wurden alle Suspensionen filtriert und der Rückstand mit EDMA zur Funktionalisierung weiter umgesetzt. D090804R16, das mit der 1,60-fachen Menge Vinylbenzylchlorid umgesetzt wurde, konnte nicht filtriert werden, da sich bei der Polymerisation Hydrogele gebildet hatten, die sich nicht filtrieren ließen. Dieser Ansatz wurde verworfen.

Die Funktionalisierung erfolgte mit EDMA, das drei unpolare Alkylgruppen trägt. EDMA wurde gewählt, da es sich sowohl zur Trennung anorganischer Anionen eignet als auch zur Trennung von Kohlenhydraten durch

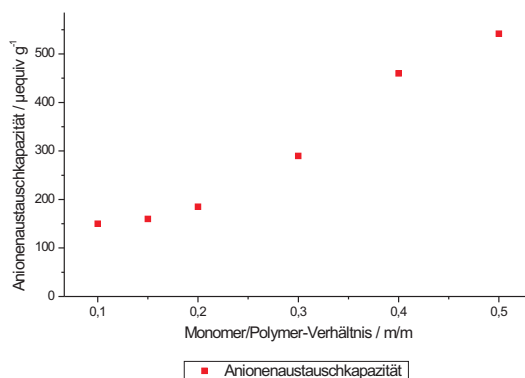


Abbildung 8.6: Erhaltene Austauschkapazität der Säulen D090804R14a-g in Abhängigkeit der eingesetzten Menge Vinylbenzylchlorid zur Beschichtung der Trägermaterialien.

Ionenchromatographie. Die Charakterisierung der erhaltenen Säulen durch die Trennung von Kohlenhydraten ist nötig, da die Ionenaustauschkapazitäten dieser Art von Säulen sehr hoch sind und sich somit für den Einsatz in der suppressierten Anionenchromatographie unter Standardbedingungen kaum eignen. Die Funktionalisierung mit EDMA erfolgte in ethanolischer Suspension mit EDMA über 18 Stunden. Nach der Funktionalisierungsreaktion wurde der Feststoff abfiltriert und mehrmals mit Ethanol gewaschen. Die Trägermaterialien sind hochpolar und bestrebt, die Oberflächenladungen mit einer Hydrathülle zu stabilisieren. Daher neigen sie zur Ausbildung von Hydrogelen, besonders bei hohen Ionenaustauschkapazitäten. D090804R15, das mit 1,00-facher Menge Vinylbenzylchlorid umgesetzt wurde, bildet so stabile Hydrogele aus, dass der Feststoff nur schwer zu filtrieren ist. Trotzdem wurden alle funktionalisierten Trägermaterialien teilweise mehrmals sedimentiert und zu Säulen zum Einsatz in der Ionenchromatographie konfektioniert. Bei der Konfektionierung von D090804R14d und D090804R15 zu Ionenaustauschersäulen tritt jedoch ein so hoher Staudruck auf, dass diese Ansätze verworfen werden müssen.

Die erhaltenen Anionenaustauscher wurden durch Kapazitätsbestimmung charakterisiert und teilweise zur Trennung von Kohlenhydraten eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Kapitel 8.1.5 auf Seite 116 gezeigt. Abbildung 8.6 zeigt die erhaltenen Anionenaustauschkapazitäten in Abhängigkeit des eingesetzten Monomer/Polymerverhältnisses. Der gezeigte Verlauf korreliert innerhalb des Bereiches 0,2–0,5 annähernd linear mit dem eingesetzten Monomer/Polymer-Verhältnis. Unterhalb dieses Verhältnisses sind die Kapazitäten höher als erwartet. Dies ist darin begründet, dass es sich bei dieser Reaktion um ein Lösungsgleichgewicht handelt. Durch den Einsatz geringerer Mengen Monomere adsorbiert das Trägermaterial die Monomere effektiver. Zusätzlich ist dieser Effekt noch durch den Einfluss des Radikalstarters überlagert.

Die so hergestellten Anionenaustauscher besitzen eine hohe Anionenaustauschkapazität. Dadurch eignen sie sich nur noch bedingt für den Einsatz in der Anionenchromatographie. Ein Anwendungsbeispiel ist die Trennung von Kohlenhydraten, da hohe Kapazitäten hier von Vorteil sind. Die Beschichtungsreaktion mit präfunktionellen aromatischen Styrolderivaten ist geeignet zur Herstellung hochkapazitiver Anionenaustauscher.

Beschichtung mit VBC und Quervernetzer

Die Beschichtung durch Vinylbenzylchlorid führt zu einer molekularen Schicht präfunktioneller Gruppen auf der Oberfläche des Trägermaterials. Diese Schicht besteht aus linearen Polymeren von Vinylbenzylchlorid. Schichten oder Partikel aus linearen Polymeren liegen üblicherweise in einer Form vor, in der die Oberfläche minimiert ist. Dies führt im Falle von Partikeln zu sphärischen Gebilden, in Form einer Schicht zu einer sphärischen Beschichtung. Die mechanische Stabilität dieser Polymere ist allerdings beschränkt. Daher werden Trägermaterialien quervernetzt. Quervernetzer bestehen aus einem mindestens bifunktionellen Monomer, das

Tabelle 8.4: Reaktionsbedingungen zur Untersuchung des Einflusses eines Quervernetzers (DVB) auf die Beschichtungsreaktion von VBC (Reaktionstemperatur 343 K, Reaktionsdauer 4 h).

ident _{Synthese}	AB100-0	AB100-100	AB100-200	AB100-300	AB100-400
Trägermaterial	2,00 g	2,00 g	2,00 g	2,00 g	2,00 g
	P040302Bpc	P040302Bpc	P040302Bpc	P040302Bpc	P040302Bpc
VBC	0,100 g VBC	0,100 g VBC	0,100 g VBC	0,100 g VBC	0,100 g VBC
DVB	-	0,100 g DVB	0,200 g DVB	0,300 g DVB	0,400 g DVB
Monomer-QV-Verhältnis / m/m	-	0,50	0,33	0,25	0,20
Funktionalisierung	DEMA	DEMA	DEMA	DEMA	DEMA
Sedimentationen	1	1	1	1	1
ident _{Säule}	AB100-0A	AB100-100A	AB100-200A	AB100-300A	AB100-400A

eine Kettenfortpflanzung an mindestens zwei Stellen ermöglicht. Dadurch entstehen lineare Ketten, die untereinander molekulare Bindungen, hervorgerufen durch den Quervernetzer, tragen. Durch Einsatz eines Quervernetzers kann die mechanische Stabilität erhöht werden. Im Falle der in Kapitel 8.1.4 auf Seite 102 gezeigten Beschichtung kann die höhere mechanische Stabilität von Vorteil sein. Die Beschichtung besteht aus präfunktionellen Gruppen, die durch Funktionalisierung an Polarität gewinnen. Dadurch neigen niedrig quervernetzte Materialien, ähnlich wie Latexpartikel, zu einem nennenswerten Quellverhalten. Im Falle von Latexpartikeln, die über einen Quervernetzungsgrad von 3,5% verfügen, ist eine Größenzunahme des Faktors 2,5 üblich. Dadurch würde sich bei einer Beschichtung nicht nur die Dicke der Schicht stark erhöhen, sondern sich auch die Ketten entfalten.

Zur Untersuchung des Einflusses der simultanen Copolymerisation von Quervernetzern auf die chromatographischen Eigenschaften wurden die in Tabelle 8.4 gezeigten Anionenaustauscher synthetisiert. Innerhalb der untersuchten Syntheserieihe wurde ausgehend von der Synthese AB100-0 der Quervernetzungsanteil erhöht. Als Quervernetzer diente DVB. Die Syntheseparameter wurden konstant gehalten und der Quervernetzungsanteil zwischen 0–400% variiert. Durch die Erhöhung des Quervernetzeranteils erreicht man jedoch nicht nur eine erhöhte Umsetzungsrate des Quervernetzers, sondern auch eine Verringerung des Anteils von VBC innerhalb der synthetisierten Schicht. Da VBC das präfunktionelle Monomer stellt, sinkt die zu erzielende Anionenaustauschkapazität erheblich. Daher sind die Ergebnisse der erhaltenen Anionenaustauschkapazität nicht vergleichbar.

Alle beschichteten Trägermaterialien wurden nach der Synthese mit DEMA zur Funktionalisierung unter identischen Bedingungen umgesetzt und durch Messungen in der Ionenchromatographie charakterisiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 8.7 auf der nächsten Seite aufgeführt. Die erhaltenen Retentionszeiten sind bei quervernetzten Beschichtungen aus VBC/DVB für alle untersuchten Analyten geringer. Während die Säule AB100-0A noch 22 Minuten Retentionszeit für Sulfat zeigte, ist die Retentionszeit durch 50% Quervernetzungsgrad auf etwa 50% gesunken. Dies deutet darauf hin, dass die Gesamtkonzentration der Copolymerisation in derselben Größenordnung liegt wie die der Polymerisation nur eines Monomers. Durch den erhöhten Quervernetzungsgrad sinkt der Staudruck der Säulen unter den chromatographischen Bedingungen von 14 auf 6–8 MPa ab. Dies liegt in dem Bereich, der für dieses Anionenaustauschmaterial typisch ist, da der Quervernetzungsgrad der Beschichtung dem des Trägermaterials entspricht und die Beschichtung nur molekularer Dimension ist. Allerdings zeigt die Selektivität entscheidende Unterschiede. Im Falle der Säule AB100-0A, deren Beschichtung nicht quervernetzt ist, ergibt sich folgende Retentionsreihenfolge: $F^- < Cl^- < NO_2^- < PO_4^{3-} < SO_4^{2-} < BrO_3^- < Br^- < NO_3^-$. Die Säule AB100-100A, die 50% Quervernetzungsgrad aufweist, zeigt eine Retentionsreihenfolge wie folgt: $F^- < Cl^- < NO_2^- < BrO_3^- < PO_4^{3-} < SO_4^{2-} < Br^- < NO_3^-$. Bromat ändert die Selektivität erheblich. Ohne Quervernetzung eluiert Bromat im Bereich der divalenten Anionen, während es durch Erhöhung der Quervernetzung vor dem divalenten und leicht polarisierbaren Anionen eluiert wird. Bromat verhält sich damit ähnlich wie in Fällen des Vergleiches von oberflächenfunktionalisierten zu pellicularen

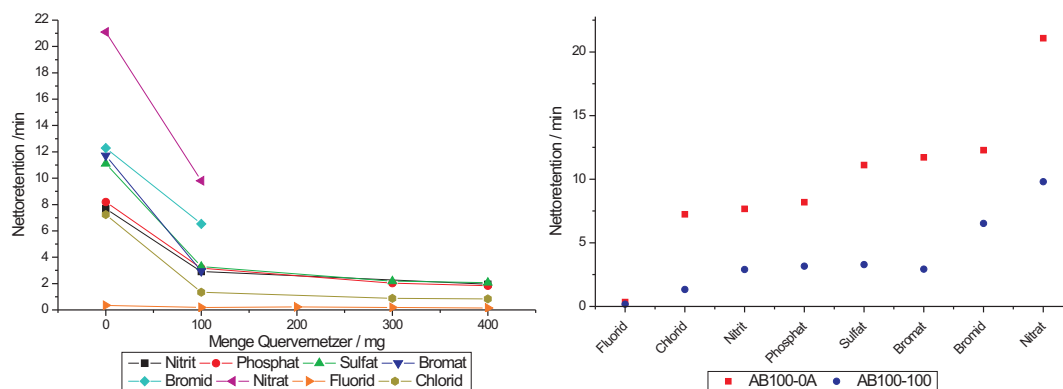


Abbildung 8.7: Untersuchung des Einflusses eines Quervernetzers (DVB) auf die Beschichtungsreaktion mit VBC. Links: NettoRetention in Abhängigkeit zur zugegebenen Quervernetzermenge (DVB). Rechts: Vergleich der NettoRetentionen mit und ohne Quervernetzer.

Latexsäulen. Je höher die lokale Funktionalisierungsdichte ist, desto geringer ist die Retention von Bromat. Allerdings bleibt anzumerken, dass Bromat üblicherweise nicht über eine so hohe Retentionszeit verfügt wie auf mit VBC beschichteten Säulen. Normalerweise wird Bromat zwischen Fluorid und Chlorid bei pellicularen Anionenaustauschern und im Bereich von Nitrit bei oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschern beobachtet.

Höhere Quervernetzungsgrade als 50% wurden nicht weiter chromatographisch untersucht, da die erhaltene Anionenaustauschkapazität zu gering war, um reproduzierbare Messungen zu erhalten.

Die Beschichtung durch eine zur Copolymerisation geeignete, aromatische Monomerenmischung stellt eine Möglichkeit dar, die Anionenaustauschkapazität zu reduzieren und gleichzeitig verbesserte mechanische Eigenschaften zu erhalten. Die beobachtete Selektivität, speziell für Bromat, lässt vermuten, dass bei nicht quervernetzten Beschichtungen die lokale Funktionalisierungsdichte sehr gering ist, die Polymerketten demnach entfaltet vorliegen. Durch Einsatz von Quervernetzern wird der Staudruck dieser Säulen erheblich reduziert.

Beschichtung mit GMA

Durch Beschichtung eines aromatischen Trägermaterials mit aromatischem Monomer oder einer Copolymerisation aromatischer Monomere können Anionenaustauscher erhalten werden, die nach einer geeigneten Funktionalisierung, zum Beispiel mit einem tertiären Amin, Anionenaustauschkapazität besitzen. Die so hergestellten Anionenaustauscher zeigen eine Selektivität, die in Abhängigkeit des Quervernetzungsgrads entweder einer einem oberflächenfunktionalisierten oder, im Falle eines erhöhten Quervernetzungsgrads, einem pellicularem Anionenaustauscher ähnelt. Die erhaltenen Signalsymmetrien und Trennleistungen liegen allerdings auf einem niedrigen Niveau, wie es für oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher auf Basis aromatischer Netzwerke bekannt ist.

Von größerem Interesse ist eine Beschichtung mit Methacrylaten eines aromatischen Trägermaterials. Trägermaterialien aus Methacrylat lassen sich nur schwer synthetisieren und sind von geringer mechanischer wie auch chemischer Stabilität. Daher eignen sich solche Anionenaustauscher nicht für die Anionen chromatographie. Durch Beschichtung mechanisch und chemisch stabiler Trägermaterialien mit Methacrylaten lassen sich Anionenaustauscher synthetisieren, die von der mechanischen und chemischen Stabilität des Trägermaterials profitieren und zudem die Eigenschaften reiner Methacrylataustauscher zeigen, wie eine verbesserte Signalsymmetrie und eine bessere Auflösung von Fluorid- und Totvolumensignal.

Zur Untersuchung der Möglichkeit einer Synthese eines mit Methacrylat beschichteten aromatischen Trägermaterials wurden die in Tabelle 8.5 auf der nächsten Seite aufgeführten Synthesen durchgeführt. Die Synthesen

Tabelle 8.5: Reaktionsbedingungen zur Untersuchung des Einflusses der eingesetzten Monomermenge auf die Beschichtungsreaktionen (Reaktionstemperatur 323 K, Reaktionsdauer 4 h). * Staudruck der Säule zur Charakterisierung in der IC zu hoch.

ident _{Synthese}	DR33GMA-3000	DR33GMA-2000	DR33GMA-1000
Trägermaterial	2,00 g P170402SAP3	2,00 g P170402SAP3	2,00 g P170402SAP3
GMA	3,00 g GMA	2,00 g GMA	1,00 g GMA
KPS	0,60 g	0,60 g	0,60 g
Monomer-Polymer-Verhältnis / m/m	1,50	1,00	0,50
Funktionalisierung	EDMA	EDMA	EDMA
Sedimentationen	1	1	1
ident _{Säule}	DR33GMA-3000A*	DR33GMA-2000A	DR33GMA-1000A

Tabelle 8.6: Trennleistungsdaten der Standardanionen auf der Säule DR33GMA-2000A, Funktionalisierung durch , Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm.

DR33GMA-2000A	F ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	BrO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻
Retention t _S / min	2,39	25,57	40,32	41,47	55,15	79,29	124,84	> 200
Trennleistung / TP m ⁻¹	15306	10219	8725	1247	3402	18564	3498	-
Asymmetrie A _S	1,02	3,58	1,15	5,27	6,67	1,29	5,37	-
Retentionsfaktor k'	0,97	10,35	16,32	16,79	22,33	32,10	50,54	-
Selektivitätskoeffizient	10,70	1,58	1,03	1,33	1,44	1,57	-	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$								

wurden der Wasserlöslichkeit entsprechend mit erhöhten Mengen Monomer durchgeführt. Da es sich um ein adsorptives Gleichgewicht der Methacrylate auf der Oberfläche des Trägermaterials mit der fluiden Phase handelt, wurden die eingesetzten Monomermengen hoch gewählt. Dies stellt sicher, dass aus den synthetisierten Materialien Anionenaustauschkapazität erhalten wird. Das erhaltene Trägermaterial wurde nach der Synthese mit EDMA funktionalisiert und unter identischen Bedingungen zu Säulen konfektioniert. DR33GMA-3000A konnte nicht konfektioniert werden, da sich der bei der Reaktion entstandene Rückstand nicht abfiltrieren ließ.

Die Untersuchung der Anionenaustauscher erfolgte durch ionenchromatographische Messung ausgewählter anorganischer Anionen unter den in Tabelle 8.6 beschriebenen chromatographischen Bedingungen. Die Säule DR33GMA-2000A zeigt eine sehr hohe Retentionsleistung für alle aufgeführten Anionen. Nitrat wird so stark retardiert, dass die Messung für dieses Anion nicht durchgeführt werden konnte. Das erhaltene Chromatogramm ist in Abbildung 8.8 auf der nächsten Seite dargestellt. Das Chromatogramm zeigt, dass die Retention für anorganische Anionen sehr hoch. Die Trennleistung ist wie bei den mit VBC beschichteten Säulen niedrig. Auch kann weder eine verbesserte Symmetrie der Signale beobachtet werden, noch besitzt Fluorid eine hohe Auflösung vom Totvolumensignal. Die Signalsymmetrien sind besonders für Bromat, Nitrit und Bromid hoch und liegen im Bereich von 5–7.

Beschichtete Anionenaustauscher, die nicht quervernetzt sind, besitzen, analog zu den Beschichtungsreaktionen mit VBC, keine mechanische Stabilität. Die Beschichtungsreaktion ähnelt eher einer Pfropfpolymerisation nach der Funktionalisierung, da die linearen Ketten der Beschichtung bestrebt sind, eine Hydrathülle aufzubauen. Dadurch entfalten sich diese Ketten und führen zu einer inhomogenen lokalen Ladungsdichte. Dies führt einerseits dazu, dass die Anionenaustauscherstellen leichter für die Anionen zugänglich sind und somit zu einer erhöhten Retention, andererseits aber zu einer unterschiedlichen Ladungsverteilung. Daraus resultieren für die Signale der Analyten ungeeignete Symmetrien für die Anionenchromatographie und niedrige Trennleistungen.

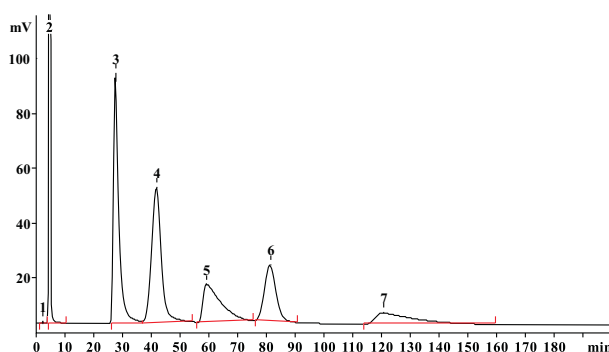


Abbildung 8.8: Chromatogramm der Trennung anorganischer Anionen auf dem beschichteten Anionenaustauscher DR33GMA-2000A. Beschichtung durch 2000 mg GMA. Funktionalisierung durch EDMA, Temperatur *Säule*: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm. 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Chlorid, 4 - Bromat/Phosphat, 5 - Nitrit, 6 - Sulfat, 7 - Bromid.

Tabelle 8.7: Daten der Synthese zur Beschichtung mit GMA unter Einsatz von BDDMA als Quervernetzer.

* Staudruck der Säule zur Charakterisierung in der Ionenchromatographie zu hoch.

ident _{Synthese}	DR38GMAQV-3000	DR38GMAQV-2000
Trägermaterial	2,00 g P170402SAP3	2,00 g P170402SAP3
GMA	3,00 g GMA	2,00 g GMA
Quervernetzer	1,00 g BDDMA	1,00 g BDDMA
KPS	0,60 g	0,60 g
Monomer-QV-Verhältnis / m/m	3,00	2,00
Funktionalisierung	EDMA	EDMA
Sedimentationen	1	1
ident _{Säule}	DR38GMAQV-3000A*	DR38GMAQV-2000A

Durch die Beschichtung von Methacrylaten auf aromatischen Trägermaterialien lassen sich Anionenaustauscher herstellen. Diese besitzen eine hohe Anionenaustauschkapazität. Allerdings können die Vorteile, die üblicherweise durch Methacrylate hervorgerufen werden, nicht ausgenutzt werden. Durch inhomogene Ladungsverteilungen und eine resultierende diffuse Struktur des Anionenaustauschers werden schlechte Signalsymmetrien und Trennleistungen erhalten.

Beschichtung mit GMA und Quervernetzer

Die Beschichtung mit Methacrylaten auf aromatischen Trägermaterialien führt zu Anionenaustauschern. Allerdings sind die Nachteile, die durch eine inhomogene, diffuse Beschichtung erhalten werden, so relevant, dass sich durch diese Methode keine Anionenaustauscher mit hoher Trennleistung erzielen lassen. Analog zu der Beschichtung durch Copolymerisation aromatischer Monomere mit einem Quervernetzer können auch Methacrylate mit einem Quervernetzer copolymerisiert werden. Ein geeigneter Quervernetzer ist BDDMA. Dabei handelt es sich um ein bifunktionelles Methacrylat, dass über einen C4-Spacer verfügt. Es eignet sich deshalb, Methacrylate quervernetzen und wurde erfolgreich zur Synthese von Latexpartikeln auf Methacrylatbasis eingesetzt.

Durch Quervernetzungen wird die mechanische Stabilität dieser Methacrylate erhöht. Eine Funktionalisierung

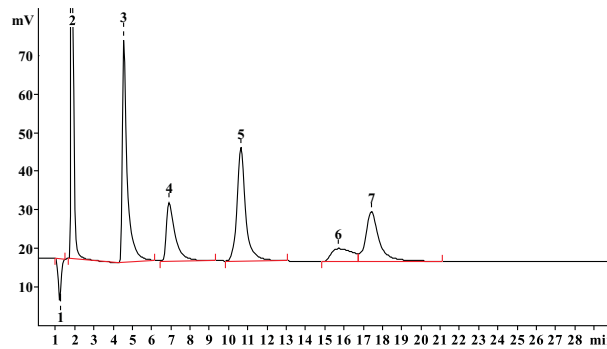


Abbildung 8.9: Chromatogramm der Trennung anorganischer Anionen auf dem beschichteten Anionenaustauscher DR38GMAQV-2000A. Beschichtung durch GMA/BDDMA. Funktionalisierung durch EDMA, Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Säulendimension: 100x4 mm, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹. 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Chlorid/Bromat, 4 - Nitrit, 5 - Phosphat/Bromid, 6 - Nitrat, 7 - Sulfat.

Tabelle 8.8: Trennleistungsdaten ausgewählter Anionen auf dem Anionenaustauscher DR38GMAQV-2000A, Beschichtung durch GMA/BDDMA, Funktionalisierung durch EDMA, Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Säulendimension: 100x4 mm, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Kapazität des Trägermaterials: 34,2 µequiv.

DR38GMAQV-2000A	F ⁻	Cl ⁻	BrO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	0,67	3,53	3,89	5,70	9,70	9,72	14,99	16,51
Trennleistung / TP m ⁻¹	18325	20268	4786	9740	7397	42888	4094	40170
Asymmetrie A _S	1,75	2,32	3,83	3,37	3,54	1,52	4,47	1,84
Retentionsfaktor k'	0,56	2,97	3,27	4,79	8,15	8,17	12,60	13,87
Selektivitätskoeffizient	5,27	1,10	1,47	1,70	1,00	1,54	1,10	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$								

von GMA führt bei ausreichender Quervernetzung nicht mehr zu einer hohen Quellrate. Damit bleibt die synthetisierte Beschichtung trotz Funktionalisierung mit tertiärem Amin erhalten.

Um die Beschichtung mit GMA unter Einsatz eines Quervernetzers (BDDMA) zu untersuchen, wurden die in Tabelle 8.7 auf der vorherigen Seite aufgeführten Synthesen durchgeführt. Ausgehend von der Beschichtung von GMA ohne Quervernetzeranteil wurden zwei Trägermaterialien synthetisiert, die jeweils mit identischen Konzentrationen BDDMA versetzt waren. Die erhaltenen Trägermaterialien wurden mit EDMA identisch funktionalisiert. DR38GMAQV-3000A konnte nicht weiter konfektioniert werden, da sich der Anionenaustauscher auf Grund des hohen Staudrucks während des Packvorganges nicht weiter verarbeiten ließ. Der Anionenaustauscher DR38GMAQV-2000A ließ sich in der Ionenchromatographie einsetzen. Durch chromatographische Bestimmung anorganischer Anionen wurde folgendes Chromatogramm, gezeigt in Abbildung 8.9, erhalten. Das Chromatogramm zeigt das Retentionsverhalten von acht Anionen bei den angegebenen chromatographischen Bedingungen. Durch die Quervernetzung ist die Gesamtretentionszeit erheblich verkürzt. Dieser Effekt wurde schon bei der Beschichtung mit aromatischen Monomeren beobachtet. Chlorid und Bromat sowie Phosphat und Bromid koeluiieren. Letztere können aber durch Änderung des Elutionssystems leicht voneinander getrennt eluiert werden. Die Gesamtretentionszeit, die durch die Beschichtung von GMA/BDDMA beeinflusst wird, liegt in einem Bereich, der für die suppressierte Anionenchromatographie geeignet ist. Eine Übersicht der chromatographisch ermittelten Ergebnisse ist in Tabelle 8.8 gezeigt. Bromat und Chlorid zeigen identische Retentionszeiten. Die kurze Retentionszeit von Bromat ist ein Anzeichen für eine hohe lokale Ladungsdichte, die üblicherweise von pellikularen Latexaustauschern bekannt ist. Das entstehende Netzwerk innerhalb einer

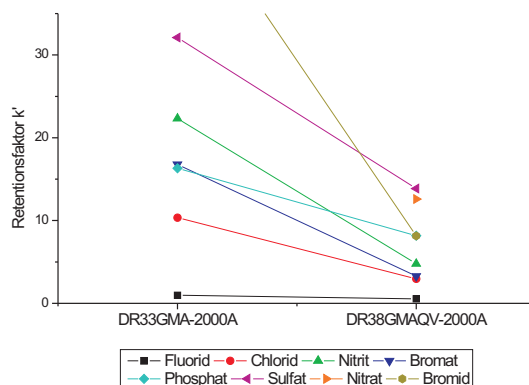


Abbildung 8.10: Direkter Vergleich der Retentionsfaktoren der Beschichtungen mit und ohne Quervernetzeranteil. Beschichtung durch GMA und GMA/BDDMA. Funktionalisierung durch EDMA, Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm.

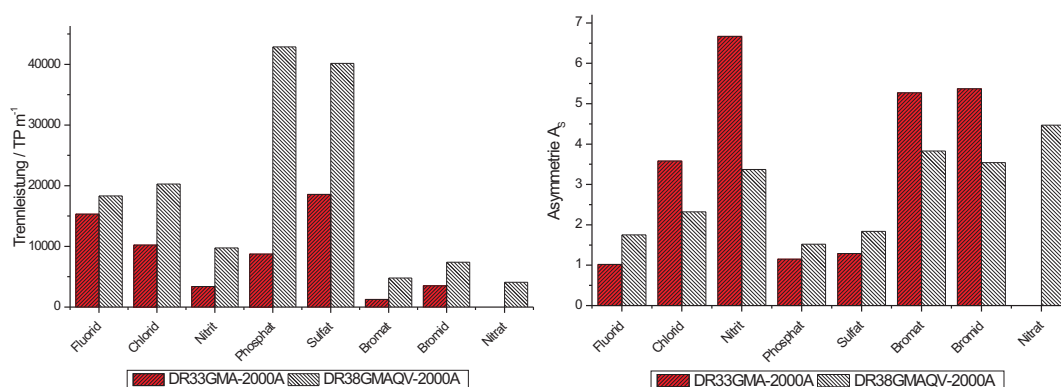


Abbildung 8.11: Direkter Vergleich chromatographischer Ergebnisse der Beschichtung mit und ohne Quervernetzeranteil. Beschichtung durch ein Methacrylat in Bezug auf die erhaltene Trennleistung und Asymmetrie. Funktionalisierung durch EDMA, Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm.

Beschichtung entspricht dem eines Latexpartikels. Latexpartikel aus GMA/BDDMA würden eine entsprechende Selektivität bezüglich Bromat zeigen. Dennoch liegen die hier erhaltenen Trennleistungen und Asymmetrien niedriger als bei pellicularen Anionenaustauschern. Nur für Phosphat und Sulfat werden hohe Trennleistungen erhalten. Allerdings sind die Signalsymmetrien der hier synthetisierten Anionenaustauscher gering. Ein Vergleich der Säulen DR33GMA-2000A ohne Quervernetzeranteil und DR38GMAQV mit Quervernetzeranteil ist in Abbildung 8.10 gezeigt. Durch die Erhöhung des Quervernetzeranteils sinkt die Anionenaustauschkapazität drastisch. Der Vergleich der Trennleistung zeigt, dass quervernetzte Methacrylatbeschichtungen eine höhere Trennleistung zeigen. Vor allem die divalenten Anionen zeigen Trennleistungen im Bereich von 40000 TP m⁻¹. Durch die Quervernetzung verliert die Beschichtung an Quellfähigkeit und die Ladungsumgebung bleibt homogen. Dies äußert sich, gegenüber der nicht quervernetzten Beschichtung, in einer verbesserten Signalsymmetrie.

Die Beschichtung durch GMA/BDDMA kann zur Herstellung von Trägermaterialien in der Anionenaustauschchromatographie eingesetzt werden. Es werden Anionenaustauscher erhalten, die im Falle eines erhöhten Quervernetzeranteils, über eine ausreichende Retentionsleistung verfügen. Die Selektivität der erhaltenen Anionenaustauscher entspricht eher denen pelliculärer Anionenaustauscher, allerdings zeigen diese nicht die hohen Trennleistungen.

Tabelle 8.9: Übersicht von Methoden zur Einführung von präfunktionellen Gruppen auf der Oberfläche eines aromatischen Trägermaterials. Bestimmung der erhaltenen Kapazitäten über Funktionalisierung mit EDMA. Die Anionenaustauschkapazitäten sind nicht als allgemein gültig zu verstehen.

Bezeichnung	Anionenaustauschkapazität nach Funktionalisierung / $\mu\text{equiv g}^{-1}$	Quelle, Seitenangabe
Chloromethylierung	936	[81], Seite 86–89
Beschichtung mit VBC	542	Kapitel 8.1.4 auf Seite 103
Beschichtung mit GMA	320	Kapitel 8.1.4 auf Seite 107
Alkylierung mit Allylbromid	235	[81], Seite 89–92
Alkylierung mit 5-Brom-1-Penten	683	[81], Seite 91 f.
Acylierung mit Bromessigsäurechlorid	1477	[81], Seite 93–99

Vergleich verschiedener Präfunktionalisierungsverfahren

Die Einführung präfunktioneller Gruppen durch Beschichtung ist allerdings nicht nur für die direkte Funktionalisierung zu einem Anionenaustauscher von Interesse. Viele andere Herstellungsverfahren benötigen präfunktionelle Gruppen auf der Oberfläche eines aromatischen Trägermaterials. Diese können in weiteren Modifikationen zum Beispiel zu dendritischen oder polyelektrolytischen Funktionen weiter umgesetzt werden [154, 155, 156]. Da diese eine präfunktionelle Gruppe zur weiteren Synthese auf der Oberfläche eines Trägermaterials benötigen, werden auch beschichtete Materialien Einsatz in diesem Gebiet finden.

Üblicherweise wird die Funktionalisierung, ausgehend von einem aromatischen Trägermaterial, durch Chloromethylierung durchgeführt. Dieses Verfahren verfügt über eine ausgesprochen hohe Umsetzungsrate. Eine Übersicht der zur Verfügung stehenden Präfunktionalisierungsverfahren ist in Tabelle 8.9 gegeben. Bei den dort aufgeführten Anionenaustauschkapazitäten handelt es sich lediglich um Anhaltspunkte. Die hier durchgeführten Beschichtungsreaktionen liegen im mittleren Bereich der Präfunktionalisierungsreaktion. Allerdings stellen die Beschichtungsreaktionen besonders milde Verfahren zur Präfunktionalisierung dar, da diese, durch eine erheblich geringere Reaktionsdauer, das Trägermaterial schonen. Zudem kommen, gerade bei der Chloromethylierung, hochgiftige und äußerst reaktive Substanzen zum Einsatz, die für eine Beschichtungsreaktion nicht benötigt werden.

Die Beschichtung von Trägermaterialien durch präfunktionelle Monomere, GMA oder VBC, stellt eine apparativ einfache und gleichzeitig milde Methode zur Einführung präfunktioneller Gruppen dar. Dadurch können Trägermaterialien, die über keinerlei zur Modifikation benötigte Funktionen verfügen, zur weiteren Funktionalisierung erzeugt werden. Dies ist gegenwärtig von großem Interesse für die Herstellung von Anionenaustauschern für die Trennung von Kohlenhydraten, da hier hohe Anionenaustauschkapazitäten von großer Relevanz sind.

8.1.5 Chromatographische Eigenschaften

Die chromatographischen Eigenschaften der beschichteten Materialien sind weder im Falle von aromatischen Monomeren noch im Falle von Methacrylaten besonders ausgeprägt. Durch eine zusätzliche Quervernetzung kann die Beschichtung homogener und weniger diffus synthetisiert werden. Die erhaltenen Trennleistungen sind in den meisten Fällen allerdings niedrig. Ein Vorteil dieser Materialien liegt in der äußerst hohen Kapazität, die sich auf die Trennung von Kohlenhydraten positiv auswirkt und zum Aufbau anderer Anionenaustauscher, wie beispielsweise dendritischer oder polyelektrolytischer Strukturen, geeignet ist.

Vergleich aromatischer und hydrophiler Beschichtung des Trägermaterials

Trägermaterialien auf Basis von Methacrylaten unterscheiden sich in ihren Eigenschaften grundlegend von aromatischen Trägermaterialien. Nachteile von Methacrylaten sind die geringe chemische und mechanische Stabilität. Dadurch eignen sich solche Materialien nicht ohne Einschränkungen für die Ionenchromatographie. Dennoch besitzen sie Vorteile in Selektivität, Auflösungsvermögen von Fluorid und Totvolumen und durch eine bessere Symmetrie der Signale anorganischer Analyten. Der Vorteil des Auflösungsvermögens von Fluorid und Totvolumensignal ist allerdings bei dieser Untersuchung nicht von Interesse. Dieses Problem tritt hauptsächlich bei hohen lokalen Ladungsdichten aromatischer Netzwerke auf. Diese hohen Ladungsdichten konnten selbst mit quervernetzten, aromatischen Beschichtungen nicht erreicht werden, sodass in allen Fällen eine Auflösung von Fluorid und Totvolumensignal gegeben war.

Beschichtete Materialien profitieren von der Eigenschaft, dass die chromatographischen Eigenschaften von denen der Beschichtung dominiert werden. Das Trägermaterial zeigt üblicherweise keinen Einfluss auf die erhaltene Trennung. So kann ein mechanisch und chemisch inertes, für die Chromatographie uneingeschränkt einsetzbares Trägermaterial zum Einsatz kommen, das durch die Beschichtung Eigenschaften zeigt, die nicht der chemischen Natur entsprechen. Demnach ist es möglich, die Eigenschaften der Beschichtung ohne das beschichtete Trägermaterial zu betrachten.

Dennoch konnten in den in diesem Kapitel beschriebenen Synthesen keine eindeutigen Trends erkannt werden. Dies ist darin begründet, dass die Trennleistungen aller hergestellten Anionenaustauscher gering waren. Ein Vergleich ist damit nicht möglich, wie im Folgendem gezeigt wird.

Trennung von anorganischen Anionen

Zur Trennung von anorganischen Anionen in der Ionenchromatographie werden in der suppressierten Anionenchromatographie Anionenaustauscher benötigt, die eine Kapazität von 30–70 μequiv besitzen. Dadurch werden die meisten anorganischen Anionen innerhalb von 30 Minuten eluiert, was akzeptabel für eine solche Trennung ist.

Beschichtete Säulen besitzen teilweise eine weit höhere Anionenaustauschkapazität. Soweit möglich, wurden diese Ergebnisse schon vorgestellt. Anionenaustauscher mit Kapazitäten von bis zu 600 μequiv sind nur schwer chromatographisch durch Anionenchromatographie zu charakterisieren. Ein Beispiel soll nachfolgend gezeigt werden.

Die Säule D090804R14a und D090804R14c zeigen beim Einsatz in der Ionenchromatographie zur Bestimmung anorganischer Anionen sehr hohe Retentionszeiten, wie es für Kapazitäten im Bereich von 150 und 460 μequiv zu erwarten ist. Das Niveau der Trennleistung ist niedrig, dennoch werden verwertbare Chromatogramme für die wenig retardierten Spezies erhalten. Sie zeigen dennoch eine gute Auflösung zwischen Totvolumensignal und Fluorid. Die Retentionszeiten nehmen proportional mit der Kapazität zu. Die erhaltenen Chromatogramme sind in Abbildung 8.12 auf der nächsten Seite gezeigt.

Allerdings lassen sich weitere anorganische Analyten nicht analysieren. Selbst mit hochkonzentrierten Standards ist es schwierig, nach langer Retentionszeit die stark verbreiterten Anionensignale zu detektieren. Diese können nur mit sehr hohem Zeitaufwand spezifiziert werden und wurden von der Betrachtung ausgenommen. Im Falle der Säule D090804R14a mit 460 μequiv sind die ermittelten chromatographischen Ergebnisse in Tabelle 8.10 auf der nächsten Seite aufgeführt, die der Säule D090804R14c mit 150 μequiv in Tabelle 8.11 auf der nächsten Seite gezeigt. Weitaus einfacher ist die Charakterisierung über das Retentionsverhalten von Kohlenhydraten.

Tabelle 8.10: Chromatographische Daten von Fluorid und Chlorid auf der Säule D090804R14a, Funktionalisierung durch Beschichtung mit 1000 mg Vinylbenzylchlorid, Anionenaustauschkapazität: $460 \mu\text{equiv g}^{-1}$. Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat, Flussrate: $1,0 \text{ ml min}^{-1}$.

$ident_{Analyt}$	Retention t_S / min	Trennleistung $/ \text{TP m}^{-1}$	Asymmetrie A_S	Retentionsfaktor k'	Selektivitätskoeffizient $\alpha_{Anion/Anion+1}$
Fluorid	2,16	33077	1,50	1,60	17,60
Chlorid	38,02	70263	2,43	28,16	-

Tabelle 8.11: Chromatographische Daten von Fluorid und Chlorid auf der Säule D090804R14c, Funktionalisierung durch Beschichtung mit 100 mg Vinylbenzylchlorid, Anionenaustauschkapazität: $150 \mu\text{equiv g}^{-1}$. Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat, Flussrate: $1,0 \text{ ml min}^{-1}$.

$ident_{Analyt}$	Retention t_S / min	Trennleistung $/ \text{TP m}^{-1}$	Asymmetrie A_S	Retentionsfaktor k'	Selektivitätskoeffizient $\alpha_{Anion/Anion+1}$
Fluorid	0,95	15911	1,75	0,81	13,43
Chlorid	12,76	2677	3,56	10,81	-

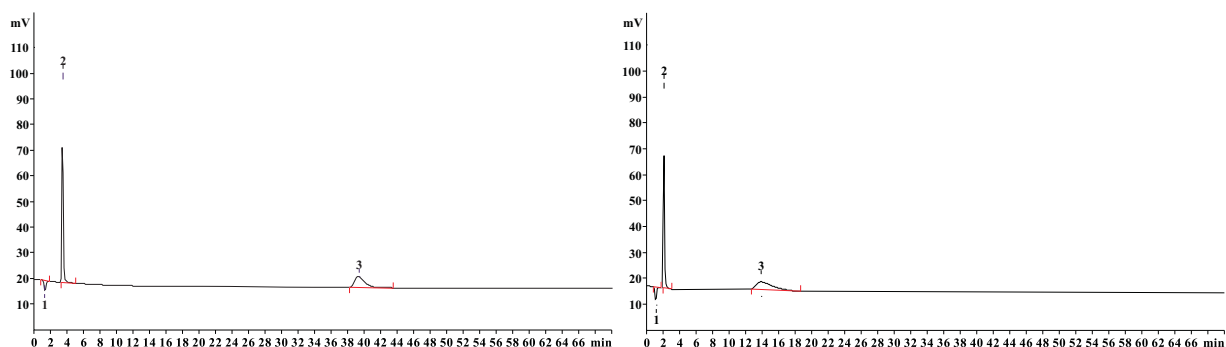


Abbildung 8.12: Chromatogramme anorganischer Anionen auf beschichteten Anionenaustauschern. Links: D090804R14a, beschichtet mit 1000 mg Vinylbenzylchlorid. Rechts: D090804R14c, beschichtet mit 100 mg Vinylbenzylchlorid. Funktionalisierung durch EDMA, Temperatur_{Säule}: 305 K, Eluent: $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat, Flussrate: $1,0 \text{ ml min}^{-1}$, Säulendimension: $100 \times 4 \text{ mm}$. 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Chlorid.

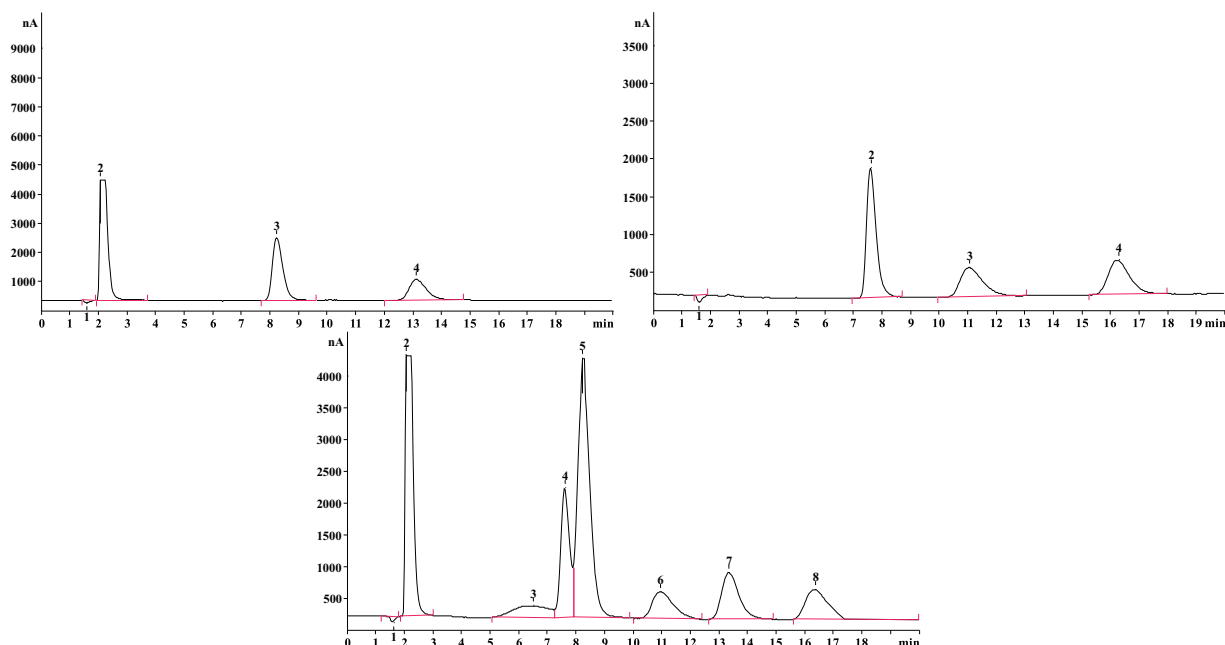


Abbildung 8.13: Chromatogramme der Trennung einiger Kohlenhydrate. D090804R14a, beschichtet mit 1000 mg Vinylbenzylchlorid, Funktionalisierung EDMA, v_s : 20 μL , Eluent: 100 mmol L^{-1} Natriumhydroxid, Temperatur_{Säule}: 305 K, Flussrate: 0,5 ml min^{-1} , Säulendimension: 100x4 mm, Staudruck: 6,4 MPa. Oben links: 1 - Totvolumen, 2 - Inositol, 3 - Galactose, 4 - Lactose. Rechts oben: 1 - Totvolumen, 2 - Glucose, 3 - Fructose, 4 - Saccharose. Unten: Mischstandard von 8 Kohlenhydraten.

Tabelle 8.12: Trennleistungsdaten von Kohlenhydraten auf der Säule D090804R14a, Funktionalisierung durch Beschichtung mit 1000 mg Vinylbenzylchlorid, Austauscherfunktion EDMA, Anionenkapazität des Trägermaterials: 460 $\mu\text{equiv g}^{-1}$. Temperatur_{Säule}: 306 K, Eluent: 100 mmol L^{-1} Natriumhydroxid, Flussrate: 0,5 ml min^{-1} .

$ident_{Analyt}$	Retention t_S / min	Trennleistung $/ \text{TP m}^{-1}$	Asymmetrie A_S	Retentionsfaktor k'	Selektivitätskoeffizient $\alpha_{Anion/Anion+1}$
Inositol	0,48	4696	2,34	0,30	8,35
Sorbitol	4,01	300	4,60	2,51	1,19
Glucose	4,76	22005	1,72	2,98	1,26
Xylose	5,98	23091	1,68	3,74	1,11
Galactose	6,64	23618	1,69	4,15	1,10
Fructose	7,33	10666	2,13	4,58	1,49
Saccharose	10,93	14919	1,76	6,83	1,05
Lactose	11,52	19160	7,75	7,20	1,02
Maltose	11,73	2266	7,02	7,33	-

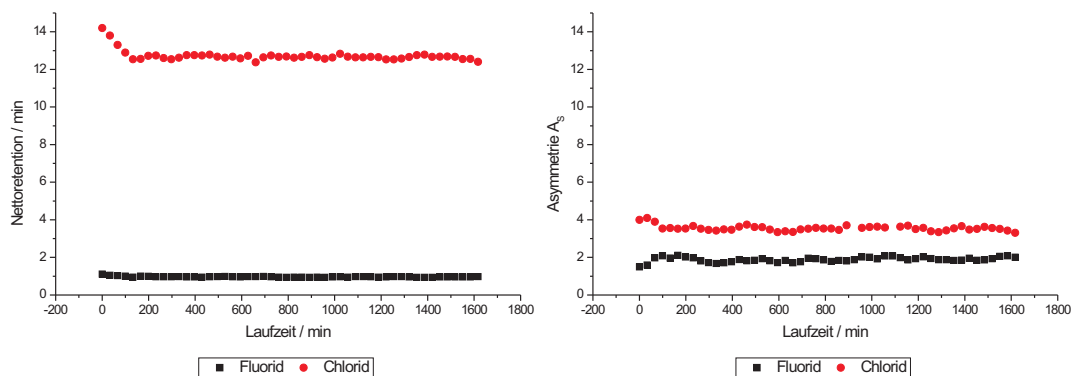


Abbildung 8.14: Untersuchung der Langzeitstabilität des nach der EVOI-Methode beschichteten Anionenaustauschers D090804R14c. Untersuchte Analyten sind Fluorid und Chlorid. Ein chromatographischer Lauf entspricht einem 33 minütigen Zyklus, der 30 Minuten Messzeit und 180 Sekunden zwischen den Messungen zur Rekonditionierung beinhaltet.

Trennung von Kohlenhydraten

Die so erhaltenen Säulen zeichnen sich durch eine sehr hohe Kapazität aus und sind somit unter den Bedingungen der Anionenchromatographie nicht vollständig charakterisierbar. Beim Einsatz zur ionenchromatographischen Bestimmung von Kohlenhydraten werden die in Abbildung 8.13 auf der vorherigen Seite gezeigten Chromatogramme erhalten. Die Trennleistungsdaten sind in Tabelle 8.12 auf der vorherigen Seite aufgeführt. Die Säule zeigt eine gute Auflösung für die gezeigten sechs Kohlenhydrate der beiden Mischstandards. Auch die Trennleistungen liegen in akzeptablen Bereichen.

Das Verfahren der Beschichtung von Trägermaterial mit Vinylbenzylchlorid lässt sich zur Synthese eines oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschers zur Trennung von Kohlenhydraten einsetzen. Es eröffnet die Möglichkeit, hochkapazitative Materialien ohne Einsatz von harten Chlormethylierungsreagenzien zu synthetisieren. Zudem kann durch Variation des eingesetzten Beschichtungsreagenzes die Kapazität des Anionenaustauschers eingestellt werden, was bislang durch die hochreaktiven Reagenzien nicht möglich war. Ein Nachteil, den diese Synthese bedingt, ist der, dass mit steigender Anionenaustauschkapazität die Beschichtung inhomogener und somit die Trennleistung verringert wird. Dem kann durch den Anteil an Quervernetzern entgegengewirkt werden. Zur Trennung von Kohlenhydraten sind die beschichteten Anionenaustauscher einsetzbar.

Langzeitstabilitätstest dieses Säulentyps

Die Langzeitstabilität jedes Anionenaustauschers ist ausschlaggebend für die Beurteilung der Einsetzbarkeit in der Anionenchromatographie. Anionenaustauscher müssen eine ausgeprägte Lebensdauer besitzen und dürfen während dieser nicht an Retentions- und Trennleistung verlieren. Gerade beschichtet aber auch agglomerierte Säulen bestehen nicht nur aus einem homogenen Copolymergerüst. Im Falle der beschichteten Anionenaustauscher befindet sich eine Schicht um das Trägermaterial, die nicht zwangsläufig mit dem Trägermaterial kovalente Bindungen eingeht. Dies macht diese Schicht anfällig für Abbaureaktionen. Der Anionenaustauscher würde über die Einsatzzeit immer schlechtere Ergebnisse erbringen.

Um diesen Zusammenhang zu untersuchen, wurde wiederholt ein Mischstandard von Fluorid und Chlorid auf der Säule D090804R14c vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.14 gezeigt. Nach einer Laufzeit von 1600 Minuten verlieren Fluorid und Chlorid nicht an Retentionszeit. Die Asymmetrie der beiden beobachteten Signale verbleibt identisch. Damit ist die Funktionalisierung durch Beschichtung unter dem Gesichtspunkt der

Langzeitstabilität ein geeignetes Mittel zur Herstellung von Anionenaustauschern für die Ionenchromatographie. Besonders zur weiteren Modifikation sind langlebige, stabile funktionelle Gruppen von Vorteil. Diesen Ansprüchen genügen die EVOI-beschichteten Anionenaustauscher.

8.2 EVOII-Methode - Beschichtung von Trägermaterialien mit funktionellem Monomer

Die Beschichtungsreaktion verläuft üblicherweise mit einem präfunktionellen Monomer auf der Oberfläche des Trägermaterials. Dazu wird, wie in Kapitel 8.1.4 auf Seite 102 beschrieben, Vinylbenzylchlorid mittels radikalischer Polymerisation auf der Oberfläche gebunden und in einem anschließenden Funktionalisierungsschritt mit tertiären Aminen zu einem Anionenaustauscher umgesetzt. Durch diesen Reaktionsverlauf entstehen so auf der Oberfläche ionenaustauschaktive Gruppen, die die Kapazität eines Anionenaustauschers bedingen.

Die eigentliche Beschichtungsreaktion ist dabei durch die Lipophilie des eingesetzten Monomers bevorzugt, da sich dieses überwiegend auf der unpolaren Oberfläche oder zumindest in der unpolaren Umgebung des Trägermaterials aufhält, da die fluide, wässrige Phase polar ist. So finden radikalische Polymerisationen auch gezielt auf der Oberfläche des Trägermaterials statt, da hier die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens der reaktiven Partner gewährleistet ist. Allerdings bedingt diese Durchführung, dass das präfunktionelle Monomer, das keine Anionenaustauscherguppen trägt, weiter funktionalisiert wird. Dieser weitere nötige Reaktionsschritt wird üblicherweise in ethanolischer Suspension des präfunktionellen Trägermaterials in Gegenwart eines Überschusses eines geeigneten tertiären Amins durchgeführt. Es handelt sich hierbei um eine Substitutionsreaktion. Zu bedenken ist, dass es sich lediglich um eine Suspension des Trägermaterials handelt, dieses also keineswegs in der Reaktionslösung gelöst ist. Dadurch verläuft die Reaktion gehindert. Um dennoch eine beinahe vollständige Umsetzung zu erreichen, wird bei langen Reaktionszeiten im Überschuss von Amin gearbeitet.

Eine andere Vorgehensweise zur Synthese eines Anionenaustauschers stellt die Pffropfpolymerisation dar, die in einer speziellen Ausführungsform in diesem Kapitel untersucht wird. Pffropfpolymerisierte Anionenaustauscher werden analog zu den beschichteten hergestellt. Allerdings handelt es sich bei der Pffropfpolymerisation nicht um eine aufgetragene Schicht auf der Oberfläche des Trägermaterials, sondern um Polymerketten, die an das Trägermaterial kovalent gebunden sind. Wird eine Pffropfpolymerisation mit längeren Polymerketten und flächendeckend durchgeführt, so entsteht eine der Beschichtungsreaktion analoge Schicht aus präfunktionellem Monomer. Pffropfpolymerisationen werden üblicherweise mit präfunktionellem Monomer durchgeführt. Dadurch entfällt die Funktionalisierung der entstandenen Polymerkette zu einer präfunktionellen Polymerkette.

Die erhaltenen Anionenaustauscher stellen damit ein Analogon zu einem oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauscher dar. Das Trägermaterial besitzt in beiden Fällen zur weiteren Umsetzung geeignete Funktionalitäten auf der Oberfläche, die weiter umgesetzt werden können. Oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher werden dadurch funktionalisiert, dass diese Funktionalitäten um Spacer verlängert werden, die wiederum präfunktionell sind. Letztere werden in einem anschließenden Funktionalisierungsverfahren mit tertiären Aminen umgesetzt. Im Falle der pffropfpolymerisierten Anionenaustauscher wird an Stelle des Spacers ein Monomer mit dem Trägermaterial umgesetzt. Sofern dieser Schritt mit einer radikalischen Kettenfortpflanzung verbunden ist, entstehen so Ketten, die kovalent auf der Oberfläche des Trägermaterials gebunden sind. Diese werden anschließend mit tertiären Aminen funktionalisiert. Dabei werden zwei Arten der Pffropfpolymerisation unterschieden. Bei Ersterer kommen Monomere zum Einsatz, die aus einer Monomereinheit und einer präfunktionellen Gruppe bestehen. Bei Zweiterer kommen kurze Polymerketten als Monomere zum Einsatz, die mehrere präfunktionelle Gruppen besitzen. Dieses Verfahren wird Block-Pffropfpolymerisation genannt[157].

Dieser Säulentyp zeichnet sich durch eine weitaus höhere Effizienz bei der Trennung anorganischer Anionen als konventionell oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher aus. Zusätzlich wird ein Basislinien aufgelöstes Fluoridsignal erwartet, wobei allerdings alle erhaltenen Signale eine Abweichung von der idealen Gaußform zeigen. Signale der Anionen, die durch pffropfpolymerisierte Anionenaustauscher getrennt werden, sind nicht perfekt gaußförmig, sondern zeigen auf beiden Seiten eine leichte Rundung durch simultanes Auftreten von Tailing- und Frontingeffekten.

8.2.1 Bisheriger Entwicklungsstand	119
Kommerzielle pfropfpolymerisierte Anionenaustauscher	119
Eigenschaften pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher	122
Ionomere als Pfropfreagenzien zur Herstellung von EVOII-Anionenaustauschern	124
8.2.2 Ionomere auf Basis aromatischer Styrollderivate	124
Pfropfreaktionen von Ionomeren	125
Vorzüge und Nachteile der Synthese von EVOII-Anionenaustauschern	129
Synthese und Charakterisierung	131
8.2.3 Synthese der Ionomerlösungen	131
Autopolymerisation	132
Abhängigkeit der Anionenaustauschkapazität von der eingesetzten Ionomerlösung	133
Einfluss der Radikalstartermenge	135
Einfluss der Umsetzungsdauer	140
Skalierbarkeit der Synthese	142
Reproduzierbarkeit der Beschichtungsreaktion	143
Einfluss der Sedimentation auf die erhaltenen Anionenaustauscher	145
Auswirkungen verschiedener funktioneller Gruppen auf die EVOII-Synthese	148
8.2.4 Chromatographische Eigenschaften	151
Selektivitäten der untersuchten funktionellen Gruppen	151
Anwendung des Retentionsmodells auf EVOII-Anionenaustauscher	154
Langzeitstabilität	157

8.2.1 Bisheriger Entwicklungsstand

Der bisherige Entwicklungsstand lässt sich an Hand der kommerziell erhältlichen Anionenaustauscher ablesen. Es gibt zwei kommerzielle Produkte, die sich in der Art der Ausführung der Pfropfpolymerisation unterscheiden. Der Entwicklungsstand umfasst somit je einen Anionenaustauscher funktionalisiert durch Pfropfpolymerisation und einen durch Block-Pfropfpolymerisation. Diese Anionenaustauscher spielen dennoch eine entscheidende Rolle in der Anionenchromatographie, da sie universell für viele analytische Problemstellungen eingesetzt werden können.

Kommerzielle pfropfpolymerisierte Anionenaustauscher

Während die Technik der Pfropfpolymerisation (engl. *grafting*) in der Polymerchemie seit vielen Jahren angewendet wird, ist ihre Anwendung bei der Herstellung stationärer Phasen für die Anionenchromatographie weniger verbreitet[158, 159, 160, 161]. Tatsächlich jedoch werden auch in der Chromatographie seit mehr als 20 Jahren stationäre Phasen durch Pfropfpolymerisation hergestellt. Ein Beispiel hierfür ist die Einführung schwach saurer Kationenaustauscher auf Basis polymerbeschichteter Kieselgelteilchen für die simultane Analyse von Alkali- und Erdalkalimetallen, mit denen die Kationenaustauschchromatographie revolutioniert wurde.

Bekannte pfropfpolymerisierte Anionenaustauscher sind in Tabelle 8.13 auf der nächsten Seite gezeigt. Der Anionenaustauscher AS4A-SC dient hierbei nur als Vergleich. Es handelt sich um einen pellikularen Anionenaustauscher auf Basis von Latexpartikeln. Die chromatographischen Eigenschaften dieses Anionenaustauschers werden mit denen der pfropfpolymerisierten Anionenaustauschertypen im späteren Verlauf verglichen. Im Fall der Dionex Ionpac AS14 besteht das Trägermaterial aus Ethylvinylbenzol, das mit 55% quervernetzt und damit

Tabelle 8.13: Strukturelle und technische Informationen erhältlicher Ionenaustauscher auf Ethylvinylbenzol-Basis. Bei IonPac AS4-SC handelt es sich um einen pellikularen Anionenaustauscher auf Latex-basis, AS14 und AS14A sind pfpfopolymerisierte Anionenaustauscher.

Bezeichnung	IonPac AS4A-SC	IonPac AS14	IonPac AS14A
Dimension	250x4	250x2 250x4	150x3 250x4
Hersteller	Dionex	Dionex	Dionex
pH-Bereich	0–14	2–11	0–14
Max. Flussrate / ml min ⁻¹		2	2
Kapazität / mequiv	0,020	0,016 0,065	0,04 0,12
Partikeldurchmesser / μm	13	9	5 7
Typ	Pelikularer Latex- partikelaustauscher 0,5% Quervernetzungsgrad, 90 nm Durchmesser	EVB/DVB mit quartären Ammonium- gruppen	EVB/DVB mit quartären Ammonium- gruppen

lösemittelbeständig ist. An diesem Trägermaterial sind drei verschiedene Monomere durch co-grafting kovalent gebunden. Jedes dieser Monomere trägt mit seinen spezifischen Eigenschaften zur Selektivität der stationären Phase bei, die durch entsprechende Variation der Monomeren variiert werden kann. Durch die geringe, kontrollierte Schichtdicke resultiert ein schneller Massentransfer und damit eine hohe chromatographische Effizienz. Zur Elution anorganischer Anionen in Verbindung mit einem Suppressorsystem wird die IonPac AS14 in der Regel mit einem Elutionsmittelgemisch aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat betrieben. Die Abbildungen 8.15 auf der nächsten Seite und 8.16 auf der nächsten Seite zeigen Chromatogramme sieben ausgewählter anorganischer Anionen und Acetat auf den Anionenaustauschern AS4A, AS14 und AS14A. Bei AS14A handelt es sich um einen pellikularen Anionenaustauscher auf Basis von Latexpartikeln. Wie aus den Abbildungen ersichtlich, ist die Trennung zwischen Fluorid und dem Totvolumensignal gegenüber der IonPac AS4A deutlich verbessert. Darüber hinaus werden Interferenzen zwischen Fluorid und kurzkettigen aliphatischen Fettsäuren, wie Ameisensäure und Essigsäure, an diesen Phasen nicht beobachtet, wodurch sich diese Trennsäule zur isokratischen Fluoridanalyse auch in komplexen Matrices anbietet. Eine fast Basislinien aufgelöste Trennung zwischen Fluorid, Gluconat, Acetat und Formiat wird durch Anwendung eines Tetra-boratgradienten erzielt. Interessant ist, dass sich die Selektivität pfpfopolymerisierter Phasen bezüglich der Oxyhalogenide auf Grund ihres Aufbaus von der eines konventionellen Anionenaustauschers auf Basis von Latexpartikeln unterscheidet. So erfährt beispielsweise Chlorat eine deutlich stärkere Retention als Bromid und Nitrat.

Die Austauschkapazität der IonPac AS14 übertrifft mit 65 μequiv die eines Anionenaustauschers auf Basis von Latexpartikeln, wie beispielsweise einer AS4A-SC. Dies hat den Vorteil, dass auch Proben mit großen Konzentrationsunterschieden zwischen den einzelnen Analyten störungsfrei analysiert werden können. Durch entsprechende Erhöhung der Elektrolytstärke und Durchflussrate des Eluenten kann die Gesamtanalysendauer bis zur Elution des Sulfats auf etwa acht Minuten gesenkt werden.

Die stationären Phasen der AS14 und AS14A, die durch Pfpfopolymerisation hergestellt werden, verfügen jedoch nicht über Signale, die ideal gaußförmig sind. Die Signale sind an der Basis auf beiden Seiten leicht abgerundet, was auf simultane Fronting- und Tailing-Effekte hinweist. Dies wiederum bedeutet, dass bei den Trennsäulen dieser Art der Massentransfer in der stationären Phase limitiert ist. Der aktuelle Entwicklungsstand deutet darauf hin, dass neben Oberflächeneffekten eine gewisse Lösefähigkeit des für die Pfpfopolymerisation verwendeten Monomers im Trägermaterial hierfür verantwortlich ist. Da sich die reaktiven Vinylgruppen

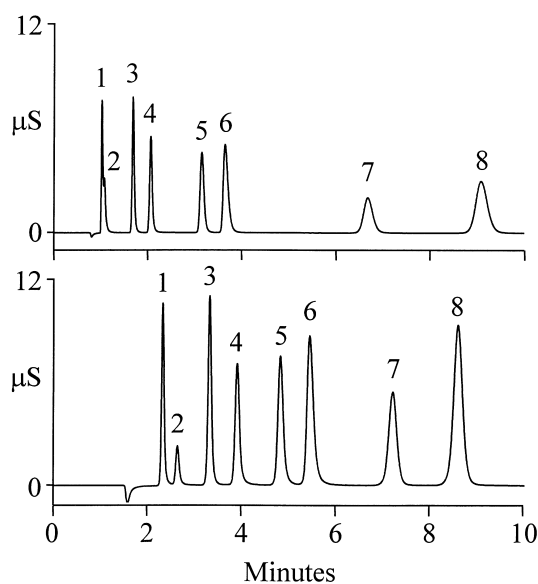


Abbildung 8.15: Vergleich der Anionenaustauscher AS14 (oben) und AS14A (unten) zur Trennung anorganischer Anionen und Acetat. Eluent: $8,0 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat/ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumhydrogencarbonat, Flussrate: $1,0 \text{ ml min}^{-1}$. 1 - Fluorid (1 mg L^{-1}), 2 - Acetat (4 mg L^{-1}), 3 - Chlorid (2 mg L^{-1}), 4 - Nitrit (3 mg L^{-1}), 5 - Bromid (5 mg L^{-1}), 6 - Nitrat (5 mg L^{-1}), 7 - Phosphat (8 mg L^{-1}), 8 - Sulfat (6 mg L^{-1})[162].

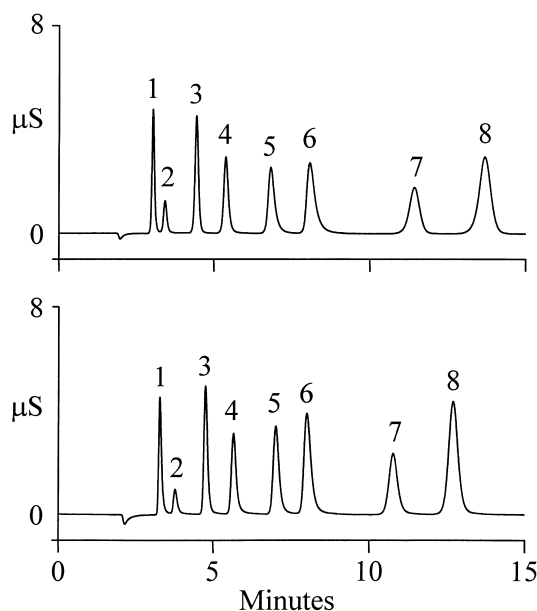


Abbildung 8.16: Vergleich der Anionenaustauscher AS4A (oben) und AS14A (unten) zur Trennung anorganischer Anionen und Acetat. Eluent: $8,0 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat/ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumhydrogencarbonat, Flussrate: $0,5 \text{ ml min}^{-1}$. 1 - Fluorid (1 mg L^{-1}), 2 - Acetat (4 mg L^{-1}), 3 - Chlorid (2 mg L^{-1}), 4 - Nitrit (3 mg L^{-1}), 5 - Bromid (5 mg L^{-1}), 6 - Nitrat (5 mg L^{-1}), 7 - Phosphat (8 mg L^{-1}), 8 - Sulfat (6 mg L^{-1})[162].

des Trägerpolymers nicht nur an dessen Oberfläche, sondern auch im Inneren befinden, besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass ein Teil der pfpfopolymerisierten Ketten ihren Ursprung ebenfalls im Inneren des Trägermaterials haben.

Diese Region ist jedoch hoch quervernetzt, sodass die dort befindlichen Ionenaustauscherfunktionen entsprechend schwach hydratisiert sind. Die geringe Hydratisierung ist wiederum für einen Tailing-Effekt verantwortlich. Die an den anpolymerisierten Ketten befindlichen Ionenaustauscherfunktionen sind je nach Lage ebenfalls unterschiedlich hydratisiert. Da die Oberfläche des Trägerpolymers einen hydrophoben Charakter besitzt, zeichnen sich die in unmittelbarer Nähe zur Substratoberfläche befindlichen Ionenaustauscherfunktionen durch eine geringere Hydratisierung aus als die von der Oberfläche weiter entfernten. Dies betrifft vor allem die am Ende der Ketten befindlichen Ionenaustauscherfunktionen. Diese sind stärker hydratisiert und daher für den Fronting-Effekt verantwortlich.

Eine andere Betrachtungsweise basiert auf den thermodynamischen Eigenschaften der Austauscherefunktionen. Ein ideales chromatographisches Verhalten, was in streng symmetrischen Signalen zum Ausdruck kommt, erfordert eine einheitliche Umgebung der Ionenaustauscherfunktionen. Da dies bei derartigen kovalent gebundenen Austauschpolymeren nicht realisiert werden kann, zielt die gegenwärtige Forschung darauf ab, Wege zu finden, die Gleichförmigkeit der Ionenaustauscherfunktionen bei stationären Phasen dieser Art zu verbessern.

Eigenschaften pfpfopolymerisierter Anionenaustauscher

Pfpfopolymerisierte Anionenaustauscher zeichnen sich durch eine sehr hohe Effizienz gegenüber herkömmlich oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschern aus. Die hohe Effizienz begründet sich in einem schnellen Massentransfer. Dennoch besitzt dieser Anionenaustauschertyp Nachteile. Der Nachteil ist ersichtlich aus der Signalsymmetrie. Durch die durchgeführte Polymerisation kann nicht gewährleistet werden, dass das zur Pfpfopolymerisation verwendete Monomer nur an der Oberfläche des Trägermaterials gebunden wird[163]. Zusätzlich unterscheiden sich die zur Funktionalisierung verwendeten Ketten bei dieser Art von Funktionalisierung immer dadurch, dass ein Ende nahe an der Oberfläche kovalent gebunden ist, während die andere Seite der Kette eine andere chemische Umgebung aufweist. Dies führt zu unterschiedlichen Hydratisierungen und somit zum simultanen Auftreten von Fronting- und Tailing-Effekten.

Die pfpfopolymerisierten Ketten befinden sich zum größten Teil auf der Oberfläche des Anionenaustauschers. Diese sind bestrebt, die Hydratisierung aufrechtzuerhalten. Ebenfalls befinden sich solche Ketten innerhalb der Poren. Je nach Größe des Monomers und nach dessen Polarität ist der Umsetzungsgrad in den Makroporen noch gewährleistet, während sich in den Mikro- und Mesoporen keine bis wenige Polymerketten an das Trägermaterial binden lassen. Dadurch ist der Massentransfer innerhalb des Trägermaterials zu vernachlässigen, was zu einer deutlich höheren Effizienz dieser Art von Anionenaustauschern als bei konventionell oberflächenfunktionalisierten Trägermaterialien führt. Konventionell oberflächenfunktionalisierte Trägermaterialien werden durch Umsetzung in reinen Funktionalisierungsreagenzien umgesetzt, die teilweise sehr reaktiv sind und sich zudem nicht in der Polarität unterscheiden. So wirken diese nicht nur innerhalb aller Porenstrukturen, sondern ebenfalls innerhalb des Trägermaterials. Letzteres führt zu den geringen Trennleistungen dieser Materialien.

Daraus wird ersichtlich, dass es einerseits nicht nur von großer Wichtigkeit ist, durch welche Funktionalisierungsreaktion ein Anionenaustauscher generiert wird, sondern auch, an welchen Stellen dies an einem Trägermaterial stattfindet.

Kommerzielle pfpfopolymerisierte Anionenaustauscher werden durch zwei Methoden hergestellt. Die unterschiedlichen Methoden sind in Abbildung 8.17 auf der nächsten Seite schematisch an einem PS/DVB-Trägermaterial dargestellt. Die eigentliche Reaktion, die zur kovalenten Bindung führt, ist eine radikalische Addition. Diese verläuft üblicherweise auf zwei unterschiedlichen Wegen. Durch den Einsatz hydrophiler Radikalstarter werden Radikale durch thermischen Zerfall in der fluiden Phase gebildet und gelangen durch Radikalübertragung auf das Monomer. Dies kann anschließend eine radikalische Addition mit einer weiteren Doppelbindung eingehen. Diese Doppelbindung kann entweder zum aromatischen Gerüst des Trägermaterials

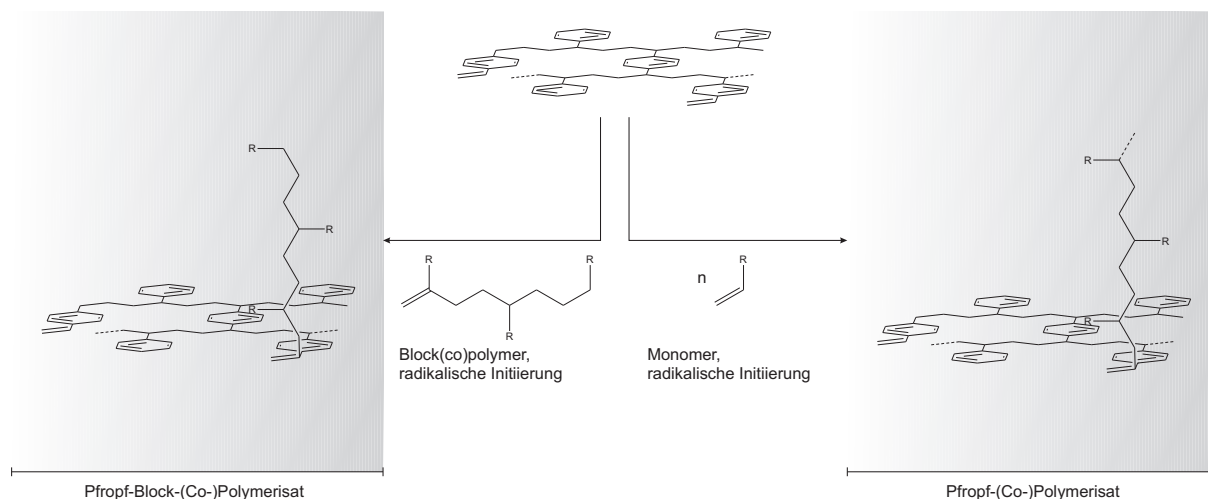


Abbildung 8.17: Schematische Darstellung zweier Methoden zur Herstellung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher durch Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation und Pfropf-(Co-)Polymerisation durch radikalische Addition an einem aromatischen PS/DVB-Trägermaterial.

gehören oder auch zu einem weiteren Monomer. Durch den Einsatz lipophiler Radikalstarter werden die Radikale innerhalb des Trägermaterials ausgebildet und die Doppelbindungen des Trägermaterials können somit radikalische Additionen mit Monomeren eingehen. Durch sterische Gründe, aber auch durch die vorliegende Verdünnung ist in diesem Fall die radikalische Addition innerhalb identischer Spezies nicht möglich.

Man unterscheidet zwischen Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation und Pfropf-(Co-)Polymerisation. Beide Reaktionen können zu derselben chemischen Struktur führen[164]. Bei der Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation ist das pfropfpolymerisierende Monomer ein Block-(Co-)Polymer, das über eine überzählige Doppelbindung verfügt. Dadurch ist es möglich, dass vorsynthetisierte Polymerketten auf das Trägermaterial kovalent gebunden werden. Es ist in den meisten Fällen auf Grund der chemischen Umgebung sterisch nicht möglich, an derselben Reaktionsstelle eine weitere Kette zur radikalischen Addition zu veranlassen. Somit wird die Kettenlänge der Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation durch die des pfropfpolymerisierenden Monomers bestimmt. Obwohl die Pfropfpolymerisation damit ein eindeutiges Produkt ergibt, ist die Synthese einer kurzen Polymerkette mit Schwierigkeiten behaftet.

Bei der Pfropf-(Co-)Polymerisation wird ein Monomer pfropfpolymerisiert. Das aromatische Gerüst geht eine radikalische Addition mit einem in der chemischen Umgebung befindlichen Monomer ein. Dadurch wird das Radikal auf die Doppelbindung des Monomers übertragen, das wiederum mit einem vorhandenen Monomer eine radikalische Addition eingehen kann. Dieser Vorgang wird als radikalisches Kettenwachstum bezeichnet. Genauso ist es durch Wahl der chemischen Reaktionsbedingungen auch möglich, dass die Monomere radikalische Ketten aus Monomeren bilden, um anschließend statistisch zu einem Kettenabbruch mit dem Trägermaterial zu addieren. Falls es die Kette und das Trägermaterial aus sterischen Gründen nicht zulassen, dass es zu einem weiteren Kettenwachstum kommt, erfolgt der Kettenabbruch. Im Falle, dass die so polymerisierte Kette exakt die Anzahl der Monomereinheiten des im ersten Fall erwähnten Blockpolymers besitzt, ist das entstandene chemische Produkt identisch. Beide Methoden werden zur Herstellung von Anionenaustauscher eingesetzt. Ersteres ist im Falle der IonPac AS14A, Zweiteres im Falle der AS14 realisiert.

Dennoch besitzen beide Anionenaustauscher zwei prinzipielle Nachteile, die nicht umgangen werden konnten. Diese sind die unterschiedliche Hydratisierung der pfropfpolymerisierten Ketten und die Notwendigkeit einer späteren Funktionalisierung.

In einem zweiten Modifizierungsschritt schließt sich einer radikalischen Pfropfpolymerisation die eigentliche Funktionalisierung an. Die polymerisierten Ketten bestehen in beiden Fällen aus präfunktionellem Monomer. Da die Herstellung eines Anionenaustauschers von den meisten Herstellern geheim gehalten wird, kann nur

aus eigener Erfahrung vermutet werden, um welches oder welche Monomere es sich handelt. Dennoch dürfte es in beiden Fällen das präfunktionelle Monomer Vinylbenzylchlorid sein, da es sich zum einen zur Pfpf-polymerisation eignet, zum anderen leicht zu funktionalisieren ist. Die Funktionalisierung erfolgt mittels Suspension des Trägermaterials in tertiärem Amin. Im Gegensatz zu konventionell oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschern findet durch die morphologisch selektive Einführung der präfunktionellen Gruppen die Funktionalisierung selektiv an dem Trägermaterial statt. Diese erfolgt nur an den pfpf-polymerisierten Ketten.

Dadurch werden Anionenaustauscher erhalten, die sich durch eine hohe Effizienz und ausreichende Kapazitäten auszeichnen. Die Kapazität lässt sich zum einen über die Anzahl der pfpf-polymerisierten Stellen auf der Oberfläche des Trägermaterials einstellen, zum anderen auch über die Kettenlänge. Daher ist es bei diesem Anionenaustauschertyp keineswegs von Nachteil, dass dieser Prozess die Porenstruktur nicht ausnutzt. Es ist sogar von größtem Vorteil, die Porenstruktur nicht zu nutzen, da dort die fluide Phase innerhalb eines chromatographischen Prozesses stagniert und der Massentransfer gerade in den Poren sehr schlecht ist.

Dennoch kann mit keiner der zwei vorgestellten Methoden der Nachteil der unterschiedlich stark hydratisierten funktionellen Ketten beseitigt werden. Dieser ist immanenter Nachteil dieser Durchführung und Bestandteil pfpf-polymerisierter Anionenaustauscher wie der AS14 und AS14A.

8.2.2 Ionomere als Pfprefreagenzien zur Herstellung von EVOII-Anionenaustauschern

Der immanente Nachteil pfpf-polymerisierter Anionenaustauscher ist die Kettenlänge, die einer unterschiedlichen Hydratisierung unterliegt. Solange eine Kette eine räumliche Ausdehnung besitzt, das heißt solange diese aus mehreren Punktladungen besteht, die an einer Kette aneinander gereiht sind, wird die Kette durch ihre unterschiedliche Funktionalisierung und durch die unterschiedliche Nähe zur Oberfläche des Polymers immer eine inhomogene Hydratisierung erfahren. Auch ist es bei dieser Art von Anionenaustauscher von Nachteil, dass die eingesetzten Monomere sich nicht hinreichend in der Polarität zum verwendeten Trägermaterial unterscheiden.

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie sich diese beiden Nachteile durch Verwendung besser geeigneter Umsetzungsstrategien beseitigen lassen. Die Schwierigkeit besteht weniger darin, die Polarität der Monomere so anzupassen, dass sich diese hinreichend von der des Trägermaterials unterscheiden, als mehr im Problem der Hydratisierung der Kette. Dennoch ist es möglich, eine pfpf-polymerisierte Anionenaustauscherstruktur zu generieren, in der sich die Hydratisierung der pfpf-polymerisierten Funktion nicht unterscheidet. Zudem wird auch gezeigt, wie es erreicht werden kann, dass die Hydratation der funktionellen Gruppen in der Nähe der Oberfläche sich chemisch nicht von denen des anderen terminalen Endes unterscheiden.

Um dies zu erreichen, ist es nötig, Ionomere zu synthetisieren. Dabei handelt es sich um Monomere, die im Gegensatz zu präfunktionellen Gruppen schon funktionalisiert sind. Obwohl viele Arten von Monomeren denkbar sind, die funktionalisiert werden können, soll hier nur auf die Klasse der aromatischen Styrol-derivate, hier das Vinylbenzylchlorid, eingegangen werden.

Ionomere auf Basis aromatischer Styrol-derivate

In der Anionenchromatographie kommen viele chemische Substanzen zur Generierung von Anionenaustauscherfunktionen zur Anwendung. Einen großen Bereich stellen die Styrol-derivate dar. Diese werden für viele Anwendungen herangezogen. So werden die chemisch und mechanisch stabilsten Vertreter zur Synthese von Trägermaterialien aus PS/DVB- oder EVB/DVB-Copolymer verwendet. Auch viele Latexpartikel bestehen aus Styrol-derivaten, wobei hier insbesondere VBC und DVB zu nennen sind. Alle genannten Substanzen sind Derivate von Styrol und nur eines kann ohne vorherige Modifikation mit tertiärem Amin direkt zur Anionenaustauscherfunktion umgesetzt werden. Das Vinylbenzylchlorid ist das wichtigste präfunktionelle Monomer zur Generierung von Anionenaustauschern.

Allerdings existieren neben den Styrol-Derivaten auch noch andere Klassen. So finden Methacrylate immer

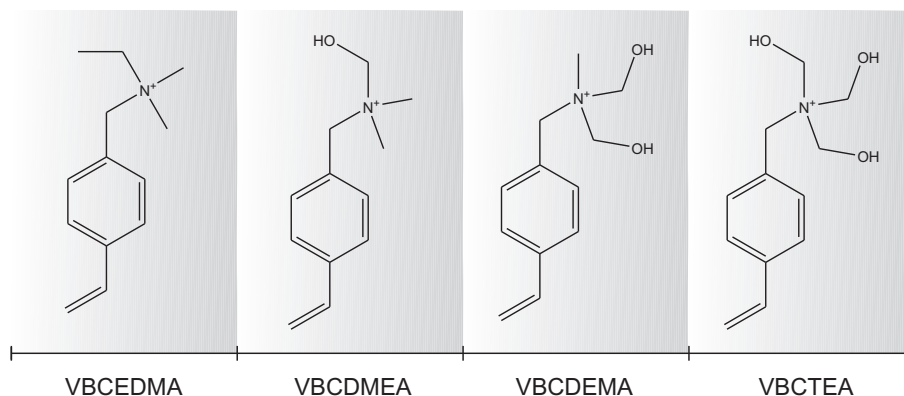


Abbildung 8.18: Verschiedene Ionomere auf Basis eines Styrol-Derivates. Diese können durch Umsetzung von Vinylbenzylchlorid mit dem jeweiligen tertiären Amin erhalten werden und sind in Lösung stabil.

breitere Anwendung. Sie besitzen den Vorteil, dass die entstehenden Copolymergerüste einen ausgeprägteren hydrophilen Charakter besitzen als die der Styrol-Klasse. Auch sind die Derivate weitaus vielfältiger. Nachteilig an Methacrylaten ist die geringere chemische Stabilität dieser Substanzen. Gerade in der Anionenchromatographie mit suppressierter Leitfähigkeitsdetektion wird in pH-Bereichen gearbeitet, die Methacrylate nicht unbeschadet überstehen.

Üblicherweise stellt sich die Herstellung eines Anionenaustauschers immer identisch dar. Durch Herstellung eines Trägermaterials wird die Grundlage eines jeden Anionenaustauschers geschaffen, der anschließend durch eine beliebige Modifikation präfunktionelle Gruppen erhält. Diese können durch Umsetzung mittels eines geeigneten Amins zu quartären Ammoniumgruppen umgesetzt werden. Die quartären Ammoniumgruppen sind für die Anionenaustauschkapazität verantwortlich.

Die Generierung der Ionomere impliziert, dass die Funktionalisierung der präfunktionellen Gruppe vor dem Aufbringen derselben auf dem Trägermaterial erfolgt. Ionomere können in Lösung synthetisch generiert werden. Die Substitution erfolgt wesentlich schneller als an sterisch gehinderten Derivaten und ist sehr schnell abgeschlossen[165, 166]. Die Umsätze sind quantitativ. So kann prinzipiell aus jedem präfunktionellen Monomer mit Funktionalisierungsreagenz ein Ionomer erzeugt werden. Die in Abbildung 8.18 Substanzen können aus Vinylbenzylchlorid durch Umsetzung mit den jeweiligen Aminen erhalten werden.

Üblicherweise werden die in diesem Kapitel zur Erzeugung von EVOII-Anionenaustauschern verwendeten Reagenzlösungen aus Vinylbenzylchlorid und dem jeweiligen Amin in ethanolischer Lösung erzeugt und umgesetzt. Die synthetisierten Ionomere besitzen ähnliche Eigenschaften wie Polyelektrolyte. Es sind verschiedene Ionene auf Styrol-Basis bekannt, die viologene Wirkung besitzen. In diesen Reagenzlösungen sind die erhaltenen Ionomere stabil[167]. Die generierten Anionenaustauscherfunktionen sollten dabei dieselben Einflüsse, wie üblicherweise umgesetzte präfunktionelle Gruppen in Bezug auf Polarität und Alkylkettenlänge des quartären Stickstoffatoms besitzen, da diese chemisch identisch sind.

Pfropfreaktionen von Ionomeren

Das hier vorgestellte Verfahren der EVOII-Anionenaustauscher stellt ein neues Verfahren zur radikalischen Addition analog der Pfropfpolymerisation der kommerziellen Anionenaustauscher dar. Es handelt sich eigentlich nicht um eine Pfropfpolymerisation, da es bei EVOII-Reaktion zu keinem Kettenwachstum kommt. Dennoch wird auch im Falle der IonPac AS14A in nicht korrekter Weise von Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation gesprochen. Prinzipiell besitzen sowohl die EVOII-Methode als auch die der IonPac AS14A die Möglichkeit des

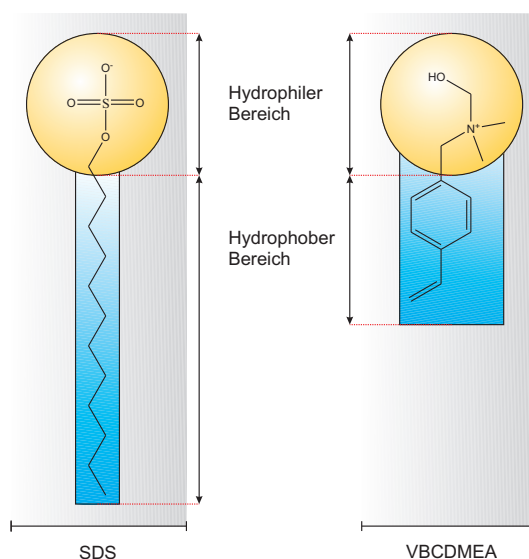


Abbildung 8.19: Tenside sind Substanzen, die auf die Oberflächenspannung der Grenzfläche zwischen zwei Phasen einwirken. Der Name ist vom lateinischen *tensus* (von *tendere* - spannen, straff anziehen) abgeleitet. Links: Gebräuchliches anionisches Tensid. Rechts: Ionomer als kationisches Tensid.

Kettenwachstums, das so stark unterliegt und gehindert ist, dass es nach dem ersten Schritt, der radikalischen Addition, nicht stattfindet. Daher können beide Verfahren als Pfropfpolymerisation bezeichnet werden.

Als EVOII-Methode soll im weiteren Verlauf folgendes Reaktionsschema bezeichnet werden: Die Pfropfpolymerisation einer Lösung, die aus einer ethanolischen Lösung aus Ionomer besteht, auf ein aromatisches Trägermaterial durch radikalische Addition ohne Kettenpropagation, wobei durch den Einsatz eines funktionalisierten Ionomers die nachträgliche Funktionalisierung entfällt.

Ionomere besitzen neben Anionenaustausch- und viologen Fähigkeiten auch noch weitere Eigenschaften. Eine Eigenschaft, die bei der EVOII-Methode zur Herstellung von Anionenaustauschern genutzt wird, ist die eines Tensids. In Abbildung 8.19 sind ein Vertreter der anionischen Tenside und einer der kationischen Tenside gegenübergestellt. Als anionisches Tensid ist das SDS dargestellt. Dieses wird weitläufig eingesetzt. Selbst zur Herstellung von Latexpartikeln in der Emulsionspolymerisation wird es verwendet. Es besitzt durch die lange Alkylkette einen hydrophoben Bereich, während es durch die ionische Ladung gleichzeitig hydrophilen Charakter zeigt. Die Alkylkette ist dabei in gestreckter Form dargestellt. In wässriger Lösung liegt die Alkylkette oberflächenminimiert vor. Als kationisches Tensid ist das VBCDMEA gezeigt. Dies stellt ein in diesem Kapitel verwendetes Ionomer dar. Durch den aromatischen und vinylischen Bereich besitzt dieses einen hydrophoben Charakter, ähnlich dem des SDS. Durch das quartäre Ammoniumion inklusive der Hydroxyethylfunktion erhält es zudem hydrophilen Charakter. VBCDMEA sowie alle anderen Ionomere zeichnen sich durch diese Tensideigenschaft aus. Dadurch neigt es, genauso wie SDS, zur Ausbildung von Mizellen, deren Inneres einen unpolaren Charakter besitzt und das nach außen hin hoch geladen sind.

Durch alleinige Zugabe eines Tensids zu einer wässrigen Suspension aus Trägermaterial würde ein Tensid die hydrophobe Oberfläche des Trägermaterials benetzen. Das Tensid würde sich so ausrichten, dass der hydrophobe Teil Richtung Trägermaterial gerichtet ist, während der hydrophile Teil hydratisiert in der wässrigen, fluiden Phase vorliegt. Bei ausreichender Menge Tensid würde somit die gesamte Oberfläche des Trägermaterials benetzt und das Trägermaterial in der wässrigen Phase suspendierbar sein. Unter mikroskopischer Sicht lagern sich die Tensidmoleküle dennoch nicht in einer dichtesten Packung auf dem Trägermaterial an. Dies liegt daran, dass die Ladungen der Tenside gleichartig sind. Die Tensidmoleküle sind bestrebt, sich so weit voneinander zu entfernen, bis die elektrostatische Abstoßung an Wirkung verliert. Somit liegen Tenside gleichmäßig verteilt auf der Oberfläche eines Trägermaterialpartikels vor.

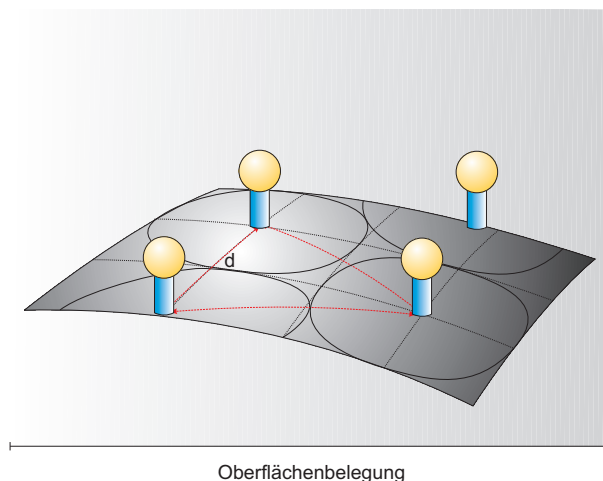


Abbildung 8.20: Anordnung von Tensiden auf einer unpolaren Oberfläche. Die elektrostatische Abstoßung bewirkt eine statistische Verteilung von Tensiden auf der Oberfläche. Sofern die Konzentration der Tenside groß genug ist, liegen diese annähernd mit identischem Abstand d , dicht gepackt in Bezug auf die elektrostatische Abstoßung, vor.

Die Porenstruktur hingegen wird in einem noch geringeren Maße von tensidischen Strukturen genutzt als bei der Pfropfpolymerisation von Block-(Co-)Polymeren. Tenside besitzen nicht nur eine räumliche Ausdehnung, sondern auch eine elektrische Ladung, die hydratisiert ist. Demnach werden Tenside die Oberflächen von Makroporen benetzen, aber in weitaus geringerem Maße Meso- und Mikroporen. Tenside lagern sich deshalb hauptsächlich auf der Oberfläche des Trägermaterials an, zu der auch die Oberfläche der Makroporen zu zählen ist. Die Oberfläche der Makroporen ist unter chromatographischer Sicht nicht von der Oberfläche des Trägermaterials zu unterscheiden.

Eine weitere Eigenart von Tensiden gegenüber Monomeren ist, dass sie nicht dazu neigen, in das Trägermaterial einzudringen. Tenside könnten mittels des hydrophoben Teils bis zu einer bestimmten Tiefe zwar in das Trägermaterial eindringen, allerdings nur soweit, bis der Einfluss der Hydrophilie überwiegt. Da diese bei Tensiden besonders ausgeprägt ist, ist die Tiefe des Eindringens äußerst gering bis gar nicht möglich.

Die Anordnung von Tensiden auf einer Oberfläche und die gegenseitige Abstoßung zu einer statistischen Verteilung ist in Abbildung 8.20 gezeigt. Die Belegung der Oberfläche ist dabei nicht abhängig von der Art der Ladung. Anionische und kationische Tenside verhalten sich identisch. Zur Herstellung eines Anionenaustauschers nach der EVOII-Methode ist es aber unabdingbar, dass kationische Tenside eingesetzt werden, da diese die späteren Anionenaustauscherfunktionen darstellen. Die Belegung der Oberfläche kann dabei über viele Möglichkeiten gesteuert werden. Zum einen kann durch Einsatz von unpolaren Lösungsmitteln eine Konkurrenzbelegung stattfinden. Zum anderen kann die effektive Ladung des Tensids zur Zugabe von Kationen variiert werden. Die erste Möglichkeit besitzt den Vorteil, dass Trägermaterialien in der Synthese nur schwer zu suspendieren sind. Trägermaterialien liegen üblicherweise als getrocknete Feststoffe vor. Diese werden zur Aufarbeitung mit Lösungsmitteln von etwaigen Lösungsmittelrückständen in Ethanol ausgekocht und anschließend mit Ethanol gesiebt. Es bietet sich daher an, die Anionenaustauschermaterialien bis zur Umsetzung in getrockneter Form aufzubewahren. Um die Feststoffe in einer wässrigen Phase zu suspendieren, reicht die Zugabe von Tensiden nicht aus. Die Dichte der Trägermaterialien liegt deutlich unter der von Wasser. Die Trägermaterialien lassen sich aber mit Ethanol in wässriger Phase in Suspension bringen. Dies wird nicht nur durch Herabsetzen der Polarität der umgebenden Phase erreicht, sondern vor allem durch Steigerung der Dichte des Trägermaterials durch Lösen von Ethanol innerhalb des Trägermaterials. So entstehen stabile Suspensionen.

Durch die Belegung der Oberfläche mit Tensiden ist die Morphologie des erhaltenen Anionenaustauschers fixiert. Zur Durchführung der EVOII-Methode wird eine passende chemische Reaktion benötigt, die die so aus-

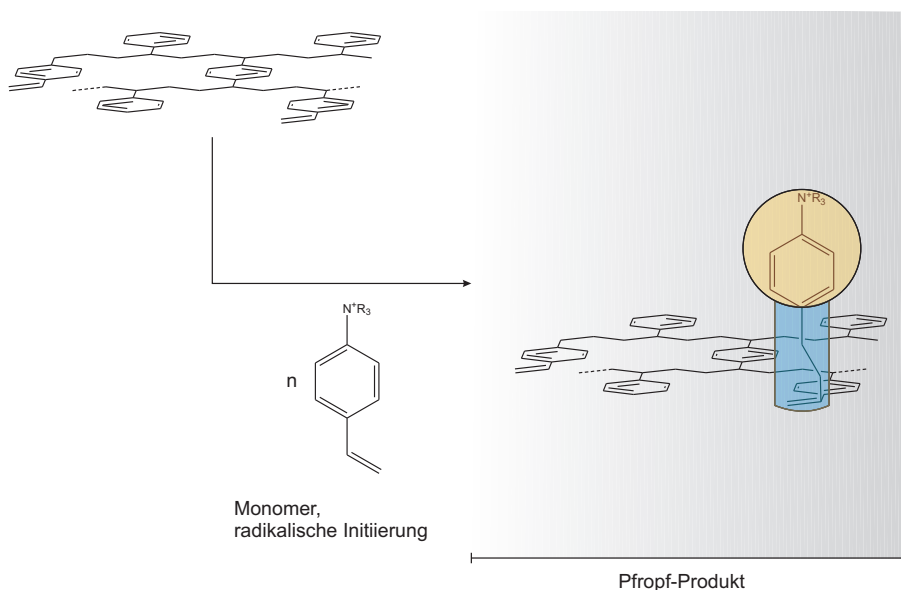


Abbildung 8.21: Reaktionsschema der radikalischen Addition der EVOII-Methode tensidartiger Strukturen auf eine aromatische Oberfläche. Als aromatische Oberfläche dient ein Ausschnitt aus einem PS/DVB-Grundgerüst, als Tensid dient ein Ionomer, das als Funktionalität ein quartäres Amin trägt. Der tensidische Charakter des Pfropfreagenz ist vor und nach der radikalischen Addition voll ausgebildet.

gerichteten Tenside kovalent an das Trägermaterial binden kann. Die Ionomere besitzen am terminalen Ende des hydrophoben Teils eine Doppelbindung. Daher liegt es nahe, sie durch eine radikalische Addition an das Trägermaterial zu binden. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 8.21 gezeigt. Im Gegensatz zur Pfropf-(Co-)Polymerisation, bei der Monomere zur Polymerisation verwendet werden, zeigt dieses Beispiel der EVOII-Methode zur Herstellung eines Anionenaustauschers, dass diese Methode keinerlei Kettenpropagation aufweisen kann. Die elektrostatische Abstoßung der Tensidmoleküle ist vor wie nach der Pfropfpolymerisation identisch ausgebildet. Die tensidartigen Strukturen werden durch die elektrostatische Abstoßung nicht in die Nähe einer zum Wachstum fähigen Kette kommen, somit erfolgt nach Bindung eines Tensids ein Kettenabbruch. Für die Reaktion sind Doppelbindungen, sowohl an der tensidischen Struktur als auch innerhalb des Trägermaterialnetzwerkes, selbst nötig. Da es sich bei den eingesetzten Trägermaterialien in der Anionenchromatographie um hochquervernetzte Trägermaterialien handelt, sind entsprechend viele Doppelbindungen enthalten. Diese stammen nicht nur von den Enden der linearen Ketten, die auch durch Polymerisation von Styrol entstehen, sondern auch von dem Quervernetzer, der 55% der Masse des Monomerengemisches ausmacht. Es ist aber zu bedenken, dass einige der Doppelbindungen des Quervernetzers zur Quervernetzung benötigt wurden und somit nicht mehr als Doppelbindungen vorliegen. Allerdings ist gerade ein Polymergerüst während der Polymerisation sterisch so stark gehindert, dass nur wenige Doppelbindungen zur Quervernetzung genutzt werden.

Die EVOII-Methode generiert somit Anionenaustauscherfunktionen auf der Oberfläche eines Trägermaterials. Meso- und Mikroporen spielen bei dieser Art Reaktion keine Rolle, daher verläuft der Massentransfer während einer chromatographischen Trennung ungehindert. Zudem handelt es sich bei den gepfropften Anionenaustauscherfunktionen um einzelne Funktionen, da eine Kettenpropagation unterdrückt wird. Die Reaktion verläuft nicht innerhalb des Trägermaterials, da Tenside nicht in das Innere eines Polymernetzwerkes eindringen können.

Die an der Oberfläche erhaltenen Anionenaustauscherfunktionen sind statistisch verteilt, zumindest aber so weit voneinander entfernt, dass die einzelnen Anionenaustauscherfunktionen keinerlei elektrostatische Abstoßung erfahren. Bei noch stärkerer Reduktion der Kapazität, entweder bedingt durch Verringerung der Radikalstartmenge oder durch verringerte Konzentrationen an Tensid, sind zwei Möglichkeiten denkbar. Die eine wäre,

dass sich bei geringerer Tensidkonzentration die Tenside gleichmäßig über die Oberfläche verteilen, sodass der Abstand d zwischen allen Ionomeren aus Abbildung 8.20 auf Seite 127 vergrößert wird. Die andere wäre, dass durch weniger freie Radikale, die mit den Ionomeren auf die Oberfläche gebracht werden, statistisch weniger Tenside kovalent binden und nicht gebundene Tensidmoleküle von dem Ionenaustauscher eluiert werden. Dieser Umstand konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden. Da aber die Kapazität der nach der EVOII-Methode hergestellten Anionenaustauscher innerhalb von zwei Größenordnungen frei einstellbar ist, stellt dieser Umstand keinerlei Problem zur Herstellung der Anionenaustauscher dar.

Die EVOII-Methode zur Herstellung von Anionenaustauschern eignet sich, um Anionenaustauscherfunktionalitäten auf der Oberfläche eines aromatischen Trägermaterials einzuführen. Die Ladungsverteilung ist dabei gleichmäßig und es kommt zu keinerlei Funktionalisierung innerhalb des Trägermaterials oder innerhalb von Meso- und Mikroporen. Dadurch, dass keine Kettenpropagation möglich ist, entstehen gleichartige Funktionalitäten aus einer Anionenaustauschergruppe. Das Funktionalisierungsreagenz lässt sich mit verschiedensten Aminen generieren, sodass die Selektivitäten der nach der EVOII-Methode erhaltenen Anionenaustauscher variabel sind.

Vorzüge und Nachteile der Synthese von EVOII-Anionenaustauschern

Durch die EVOII-Methode zur Herstellung eines Anionenaustauschers ist es möglich, gezielt auf der Oberfläche eines Trägermaterials Anionenaustauscherfunktionen einzuführen. Dadurch entfällt der Funktionalisierungsschritt, der üblicherweise einer Präfunktionalisierung eines Trägermaterials nachgeschaltet ist. Durch die EVOII-Methode ist es möglich, durch Wahl der Ionomerlösung die erhaltene Kapazität zu steuern. Obwohl es sich um eine radikalische Addition handelt, kommt es bei dieser Funktionalisierung nicht zu einem Kettenwachstum. Dieses muss demnach keine Berücksichtigung in der Syntheseplanung erhalten.

Neben diesen Eigenschaften besitzt die EVOII-Methode noch einen entscheidenden Vorteil. Bei der Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation zur Herstellung der IonPac AS14A wurde schon einmal erwähnt, dass ein Hauptproblem dieses Säulentyps unter anderem eine Eigenschaft ist, nämlich die unterschiedliche Hydratisierung der Kettenlänge. Durch die kovalente Bindung der Kette oder des noch zu einer Kette wachsenden Monomers bilden sich unterschiedliche chemische Umgebungen aus. Das eine Ende der Kette ist der hydrophoben Oberfläche des Trägermaterials nahe, beziehungsweise liegt innerhalb des Trägermaterials, während das terminale Ende über eine komplett andere chemische Umgebung verfügt. Somit werden bei ausreichender Kettenlänge drei chemisch unterschiedliche Abschnitte erhalten. Ein sehr schwach hydratisiertes Ende, im Gegensatz zu dem zweiten Ende der Kette, das außerordentlich stark hydratisiert ist. Innerhalb der Kette verfügen die einzelnen Funktionen über annähernd gleichartige Hydratisierungen, die aber mit keinem der beiden Enden der Kette identisch sind. Daher wird die IonPac AS14A aus drei Monomeren aufgebaut. Diese sollen die Hydratisierungseffekte kompensieren. Dass dies nicht vollständig möglich ist, zeigen die erhaltenen Chromatogramme. Die Signale sind nicht ideal gaußförmig, sondern zeigen an der Basis Überlagerungen mit einem Tailing- und Frontingeffekt. Dies sind eindeutige Zeichen für Ladungsinhomogenitäten.

Interessanterweise wurde die IonPac AS14A vermutlich unter zwei Gesichtspunkten durch Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation hergestellt. Zum einen konnte die benötigte Kapazität nur mit einer längeren Kette mit mehreren präfunktionellen Gruppen erzeugt werden. Zum anderen konnte durch die verwendete Kette nicht ohne zusätzliche Monomere gearbeitet werden, die den Hydratationsunterschieden entgegenwirken.

Die bei der Herstellung der IonPac AS14A auftretenden Probleme sind Anionenaustauschern der EVOII-Methode fremd. Eine gleichmäßige Hydratation ist an beiden Enden der Kette sowie innerhalb dieser gegeben, da es sich nur um eine Funktionalität handelt.

Die Funktionalität des Tensids wurde speziell ausgewählt, um unterschiedlichen Hydratationen entgegenzuwirken. Diese treten auch dann schon auf, wenn innerhalb von Poren Funktionalitäten vorhanden sind. Innerhalb dieser sind die Hydratisierungsverhältnisse schon so unterschiedlich, dass man Tailing- und Frontingeffekte erkennen kann. Um die Hydratisierungsproblematik einer funktionellen Kette zu umgehen, wurde auf diese

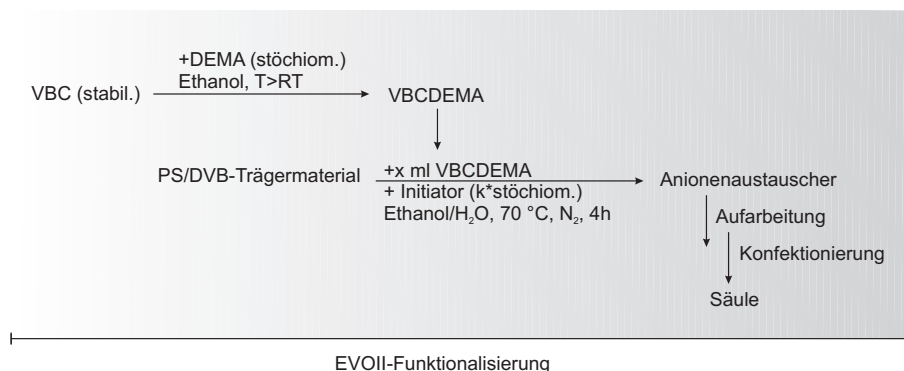


Abbildung 8.22: Syntheschema der EVOII-Methode zur Herstellung von Anionenaustauschern am Beispiel der Funktionalisierung durch ein Dimethyl-ethanolamin funktionalisiertes Ionomer.

verzichtet. Eine einzelne Ladung, deren chemisches Umfeld nur von einer unpolaren Oberfläche bestimmt wird, kann nur eine identische Hydratation aufweisen. Die Reaktionsführung zeigt, dass durch diese Methode Kapazitäten weit über den Bereich, der für die suppressierte Anionenchromatographie benötigt wird, erzeugt werden können. Somit ergibt sich durch die EVOII-Methode keinerlei Grund, Kettenstrukturen zu verwenden.

Die Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation zur Herstellung einer IonPac AS14A unterteilt sich in mehrere Syntheseschritte. Diese müssen sehr penibel durchgeführt werden, da es sonst zu den üblichen Schwankungen der Kettenlänge und dem damit verbundenen Verlust an Trennleistung kommt. Gerade bei der Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation sind zwei Polymerisationsschritte notwendig. Die Synthese eines kurzen Blockpolymers muss so durchgeführt werden, dass die entstehenden Blockpolymere in Größe und Anordnung einheitlich sind. Da es sich bei diesem Schritt um eine Polymerisation handelt, ist die Kontrolle über die Reaktionsbedingungen und Temperatur, wie bei vielen Polymerisationen, schwierig. Der zweite Schritt umfasst die Pfropfpolymerisation des Blockpolymers auf die Oberfläche des Trägermaterials. Während dieses Schrittes ist es nicht nur von großer Wichtigkeit, die Konzentration der gepfropften Blockpolymere zu kontrollieren, sondern auch, wie oben erwähnt, die Regioselektivität zu gewährleisten, durch welche die Morphologie des Anionenaustauschers gesteuert wird.

Die Synthese der EVOII-Methode verläuft nach einem wesentlich einfacheren Syntheschema. Dieses ist in Abbildung 8.22 gezeigt. Die EVOII-Synthese teilt sich in zwei einfach zu kontrollierende Schritte auf: Die Synthese der Ionomerlösung und die eigentliche radikalische Addition. Zudem wird kein nachträglicher Funktionalisierungsschritt benötigt. Die Synthese der Ionomerlösung stellt dabei kein Problem dar. Durch Umsetzung eines geeigneten Amins mit Vinylbenzylchlorid wird die Ionomerlösung erhalten. Die Umsetzung verläuft mit den meisten Aminen quantitativ. Allerdings muss erwähnt werden, dass sich auf Grund des tensidischen Charakters der Ionomere und der eingesetzten Lösungsmittel das entstandene ionische Ionomer nicht isolieren lässt. Die Charakterisierung erfolgt durch ^1H - und ^{13}C -NMR. Allerdings enthält diese Reagenzlösung Reste unumgesetzter Edukte sowie die im Vinylbenzylchlorid enthaltenen Inhibitoren. Dies stellt einen Nachteil dieser Reaktionsführung dar. Dieser wurde aber in der in Kapitel 8.3 auf Seite 159 vorgestellten EVOIII-Methode beseitigt. Die Substitutionsreaktion verläuft durch Anwesenheit des Inhibitors ohne Polymerisation des unfunktionalisierten Vinylbenzylchlorids. Es entstehen keine polymerähnlichen Produkte.

Die anschließende radikalische Addition, das Analogon zur Pfropfpolymerisation der AS14A, verläuft kontrolliert durch die elektrostatischen Eigenschaften des Tensids und stöchiometrisch durch den Radikalstarter. Die Morphologie ist bestimmt durch die Eigenschaften des Tensids. Daher kommt es nicht zu einer Umsetzung innerhalb des Trägermaterials oder in den Meso- und Mikroporen. Dies bedingt, dass der Massentransfer der erhaltenen Anionenaustauscher sehr gut ist.

Es wird keine anschließende Funktionalisierungsreaktion benötigt, da die Anionenaustauscherfunktion durch die radikalische Addition schon auf der Oberfläche des Trägermaterials etabliert ist. Durch eine anschließende

Aufarbeitung werden Reste der Edukte, der Inhibitor und nicht umgesetzte Tenside beseitigt. Die Aufarbeitung, die üblicherweise zur Konfektionierung eines jeden Anionenaustauschers durchgeführt wird, ist ausreichend für diesen Zweck.

Die EVOII-Methode zur Synthese von Anionenaustauschern auf Basis von Ionomeren stellt eine einfache Methode zur Generierung von IonPac AS14A analogen Austauschern dar. Zusätzlich unterliegt diese Methode nicht den Problemen der geringen Kapazität und der inhomogenen Hydratisierung der Anionenaustauschfunktionen. Die so hergestellten Anionenaustauscher zeichnen sich durch einen sehr hohen Massentransfer aus.

8.2.3 Synthese und Charakterisierung

Zur Untersuchung der durch die EVOII-Methode hergestellten Anionenaustauscher wurden unterschiedliche Ionomerlösungen verwendet. Durch den Einsatz verschiedener funktioneller Gruppen lässt sich das Retentionsverhalten nachhaltig beeinflussen. Durch Variation der Synthesebedingungen der radikalischen Addition lässt sich die Kapazität dieser Anionenaustauscher einstellen.

Synthese der Ionomerlösungen

Zur radikalischen Addition wird einerseits ein geeignetes Trägermaterial benötigt, andererseits die Reagenzlösung des Ionomers. Da in diesem Kapitel nur solche Iomere betrachtet werden, die aus Derivaten von Styrol synthetisiert werden können, sollen nur jene berücksichtigt werden, die durch Umsetzung mit Vinylbenzylchlorid erhalten werden.

Vinylbenzylchlorid ist eines der wenigen gebräuchlichen präfunktionellen Styrolerivate zur Herstellung von Anionenaustauschern. Denkbar wären allerdings auch andere präfunktionelle Monomere. Allerdings ist das Vorhandensein einer Chlormethylgruppe eines Styrolerivates von Vorteil. Diese lässt sich direkt mit einem tertiären Amin zu einer quartären Ammoniumgruppe umsetzen. Die quartäre Ammoniumgruppe wird nicht nur zum Anionenaustausch benötigt, sondern auch zur Durchführung der Synthese der EVOII-Methode. Da diese Methode unter anderem auf einer elektrostatischen Abstoßung der einzelnen Iomere beruht, ist die Umsetzung mit primären und sekundären Aminen nicht vorteilhaft. Diese finden zwar gelegentlich auch Einsatz in der Anionenchromatographie, doch ist die Ladung des Stickstoffatoms von dem pH-Wert der umgebenden fluiden Phase stark abhängig. Daher müssten die Synthese der Reagenzlösung sowie die radikalische Addition dauerhaft unter sauren Bedingungen stattfinden, um eine Polymerisation, sowie eine regioselektive Addition durchzuführen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier Amine mit Vinylbenzylchlorid umgesetzt. Dies waren die tertiären Amine: EDMA, DMEA, DEMA und TEA. Sie unterscheiden sich nicht nur in der Polarität der Alkylsubstituenten, sondern auch in der Reaktivität der Amine gegenüber einer Substitution. Mit zunehmender Polarität sinkt die Reaktivität erheblich. Daher wurden nur aus EDMA bis DEMA Ionomerlösungen erhalten. Die Umsetzung von TEA konnte nicht durchgeführt werden. TEA ist zu unreaktiv zur Synthese von Ionomeren. Die Umsetzung einer Chlormethylgruppe erfolgt normalerweise unter stark erhöhten Reaktionstemperaturen an präfunktionellen Trägermaterialien oder Latexpartikeln. Bei diesen Umsetzungen kann es allerdings nicht mehr zu der Konkurrenzreaktion der Polymerisation kommen, sodass die Umsetzung bei bis zu 400 K möglich ist. Bei der Synthese der Ionomerlösung kann die Reaktionstemperatur aus zwei Gründen nicht so stark erhöht werden. Zum einen bedingt die Reaktionsdurchführung in ethanolischer Lösung, dass die Reaktionstemperatur nicht über dem Siedepunkt von Ethanol liegt. Zum anderen ist die Möglichkeit einer Polymerisation auch ohne Zufuhr von Radikalstarter durch Autopolymerisation möglich. Zwar enthält die Reaktionslösung durch den Einsatz durch Inhibitor stabilisierter Reagenzien Inhibitoren, allerdings kann die Anwesenheit des Inhibitors die Konkurrenzreaktion nicht vollständig unterdrücken. Daher findet die Synthese der Ionomerlösung bei maximal 313 K statt. TEA lässt sich unter diesen Bedingungen nicht quantitativ umsetzen.

Tabelle 8.14: Daten der Synthese der Anionenaustauscher DR28EDMA und DR29EDMA zur Untersuchung der Möglichkeit der Autopolymerisation. Funktionalisierung mit Ionomerlösung VBCEDMA.

*Anionenaustauschkapazität liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze der Messmethode.

ident _{Synthese}	DR28	DR29
Trägermaterial	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc
Ionomerlösung	VBCEDMA	VBCEDMA
Menge / ml	5,00	5,00
KPS	100 mg	-
Reaktionstemperatur / K	343	343
Reaktionsdauer / min	240	240
Funktionalisierung	EDMA	EDMA
ident _{Säule}	DR28EDMA	DR29EDMA
Kapazität / μequiv	35,0	< 3,6 *

Dadurch kamen im Rahmen dieser Arbeit nur drei verschiedene Ionomerlösungen zum Einsatz. Diese werden im weiteren Verlauf als VBCEDMA, VBCDMEA und VBCDEMA bezeichnet. Diese Lösungen sind stabil auch bei Raumtemperatur lagerbar. Der in diesen Lösungen enthaltene Inhibitor stabilisiert die Ionomerlösungen gegen Polymerisationen. Allerdings ist zu bedenken, dass der Inhibitor so auch in die Reaktionslösung der eigentlichen radikalischen Addition gelangt und dort ebenfalls wirksam ist.

Autopolymerisation

Die Umsetzung der Ionomerlösung durch die Methode der EVOII-Funktionalisierung erfolgt mittels radikalischer Addition eines tensidartigen Ionomers an die Oberfläche des Trägermaterials. Zur radikalischen Addition wird eine kurze Polymerkette durch die vorhandenen Doppelbindungen beider Spezies aufgebaut. Als tensidartiges Ionomer dient ein funktionalisiertes Styrollderivat. Sofern eine der Spezies die Möglichkeit einer Autopolymerisation besitzt, wäre dies unter den Reaktionsbedingungen der EVOII-Methode eine Konkurrenzreaktion. Konkurrenzreaktionen jeglicher Art bei der Synthese von Anionenaustauschern führen zu inhomogenen Produkten. Zudem könnten diese auf der Oberfläche des Trägermaterials gebunden werden und somit die Trennleistung der erhaltenen Anionenaustauscher verringern und die Selektivität verändern.

Zur Untersuchung der Möglichkeit der Autopolymerisation wurden zwei EVOII-Synthesen identisch durchgeführt. Der Unterschied dieser Synthesen ist die eingesetzte Radikalstartermenge. Die Durchführung ist in Tabelle 8.14 gezeigt. Die Synthese von DR28EDMA erfolgte unter den üblichen Bedingungen zur Synthese der EVOII-Anionenaustauscher (siehe Kapitel 12.5.1 auf Seite 333 und 12.5.4). Die erhaltene Kapazität von 35,0 μequiv korreliert gut mit den für andere Synthesen erhaltenen Werte und liegt im optimalen Bereich zum Einsatz dieser Anionenaustauscher für die suppressierte Ionenchromatographie. Die Synthese von DR29EDMA erfolgte identisch, nur dass hier kein Radikalstarter zum Einsatz kam. Nach der Untersuchung der erhaltenen stationären Phasen durch chromatographische Trennung ausgewählter Anionen erfolgte eine Kapazitätsbestimmung der Anionenaustauscher. Die erhaltenen Chromatogramme sind in Abbildung 8.23 auf der nächsten Seite gezeigt. Die erhaltenen Chromatogramme der gezeigten Lösungen von Anionen zeigen auf dem Anionenaustauscher DR28EDMA deutliche Retention. Fluorid besitzt eine ausreichende Auflösung vom Totvolumensignal, während die restlichen Anionen nach spätestens 10 Minuten von dem Anionenaustauscher eluiert werden. Im Gegensatz dazu besitzt der Anionenaustauscher DR29EDMA keine Retention für die analysierten Anionen. Diese koeluieren mit dem Totvolumensignal. Die anschließende Kapazitätsbestimmung bestätigt die chromatographischen Messungen. Während DR28EDMA mit 35 μequiv über ausreichende Anionenaustauschkapazität verfügt, verfügt der Anionenaustauscher DR29EDMA über 3,6 μequiv . In diesem

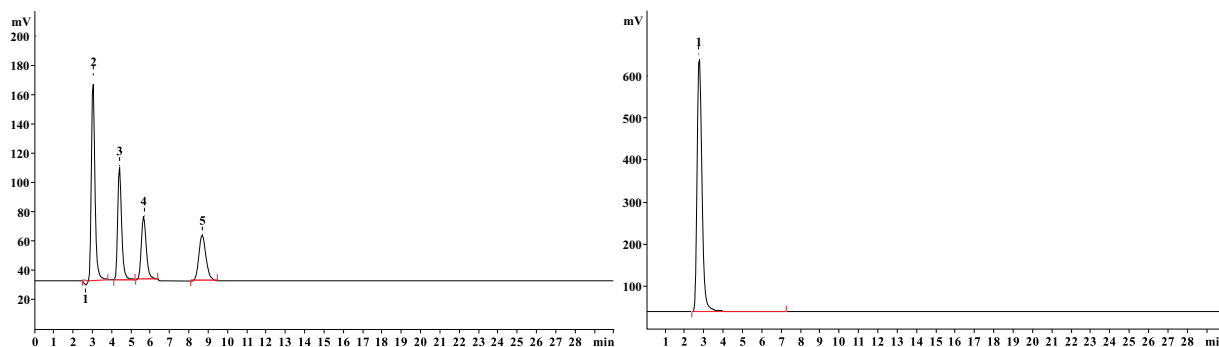


Abbildung 8.23: Vergleich der chromatographischen Ergebnisse zur Untersuchung der Autopolymerisation. Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm. Links: DR28EDMA, 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Chlorid, 4 - Phosphat, 5 - Sulfat. Rechts: DR29EDMA, 1 - Totvolumen, Fluorid, Chlorid, Phosphat, Sulfat.

Bereich ist die Methode der Kapazitätsbestimmung allerdings mit einem hohen Blindwertsignal behaftet, so dass die Anionenaustauschkapazität noch geringer sein dürfte. Während der radikalischen Addition kommt es nicht zu Konkurrenzreaktionen, die den Anionenaustauscher beeinflussen. Eine Reaktion ohne Radikalstarter führt nicht zu einer zusätzlichen Kapazität der Anionenaustauscher. Die Synthese der Anionenaustauscher nach der Methode der EVOII-Funktionalisierung verläuft ohne den Einfluss einer Autopolymerisation. Etwaige Nebenprodukte wie Latexpartikel bestehend aus Ionomer, sind für die hergestellten Anionenaustauscher nicht von Bedeutung, da diese nicht auf dem Trägermaterial gebunden werden können. Zudem zeigt diese Untersuchung, dass die durch die EVOII-Methode hergestellten Anionenaustauscher über ausreichend Kapazität zum Einsatz in der suppressierten Ionenchromatographie verfügen.

Abhängigkeit der Anionenaustauschkapazität von der eingesetzten Ionomerlösung

Kommerzielle Anionenaustauscher zum Einsatz in der suppressierten Anionenchromatographie besitzen Austauschkapazitäten im Bereich von 30–70 μequiv zur Trennung anorganischer und organischer Anionen. Dieser Bereich wird durch das zur Verfügung stehende Elutionssystem bestimmt, das den Ansprüchen der suppressierten Leitfähigkeitsdetektion und der zur Verfügung stehenden Messzeit genügen muss.

Die Synthese von Anionenaustauschern muss deshalb so gesteuert werden, dass die erhaltenen Anionenaustauschkapazitäten einer Säule in diesem Bereich liegen. Da es unterschiedliche Säulendimensionen gibt, deren Länge und Innendurchmesser stark variiert, ist es von großem Interesse, die Anionenaustauschkapazität eines Säulenmaterials mindestens im Bereich einer Größenordnung variieren zu können.

Die Methode der EVOII-Funktionalisierung beruht auf einer Belegung der Oberfläche eines unpolaren Trägermaterials mit Tensiden. Die Belegung der Oberfläche nimmt solange zu, wie Tenside in der Lösung vorhanden sind und sich diese durch intermolekulare elektrostatische Abstoßung nicht weiter auf der Oberfläche annähern können. Zusätzlich befindet sich in der Ionomerlösung noch Inhibitor, der aus den Edukten zur Synthese dieser Lösungen stammt. Dieser beeinflusst die radikalische Addition maßgeblich, da durch den Inhibitor die freien Radikale, die zur kovalenten Bindung benötigt werden, deaktiviert werden und der Reaktion nicht mehr zur Verfügung stehen. Zudem zeigt die Synthese der IonPac AS14A, dass durch eine übliche Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation nur eine ausreichende Kapazität erhalten wird, wenn die Kettenlänge erhöht wird. Dieser Fall sollte allerdings nicht von Relevanz sein, da schon gezeigt wurde, dass die EVOII-Methode ohne Ketten ausreichend Kapazität für einen Anionenaustausch generiert.

Die Variation der Anionenaustauschkapazität kann über die zugegebene Ionormenge realisiert werden. Zur Untersuchung dieses Einflusses wurden Anionenaustauscher mit verschiedenen Konzentrationen von Ionomer-

Tabelle 8.15: Daten der Synthese der Anionenaustauscher DR21-*x* zur Untersuchung des Einflusses der Ionomermenge auf die erhaltene Anionenaustauschkapazität. Funktionalisierung mit verschiedenen Konzentrationen Ionomerlösung VBCEDMA, identische Reaktionsbedingungen.

ident _{Synthese}	DR21-125	DR21-100	DR21-75	DR21-50
Trägermaterial	2,00 g	2,00 g	2,00 g	2,00 g
	P040302Bpc	P040302Bpc	P040302Bpc	P040302Bpc
Ionomerlösung	VBCEDMA	VBCEDMA	VBCEDMA	VBCEDMA
Menge / ml	12,50	10,00	7,50	5,00
KPS	420 mg	420 mg	420 mg	420 mg
Funktionalisierung	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA
ident _{Säule}	DR21-125EDMA	DR21-100EDMA	DR21-75EDMA	DR21-50EDMA
Kapazität / μequiv	61,0	85,0	133,0	174,0

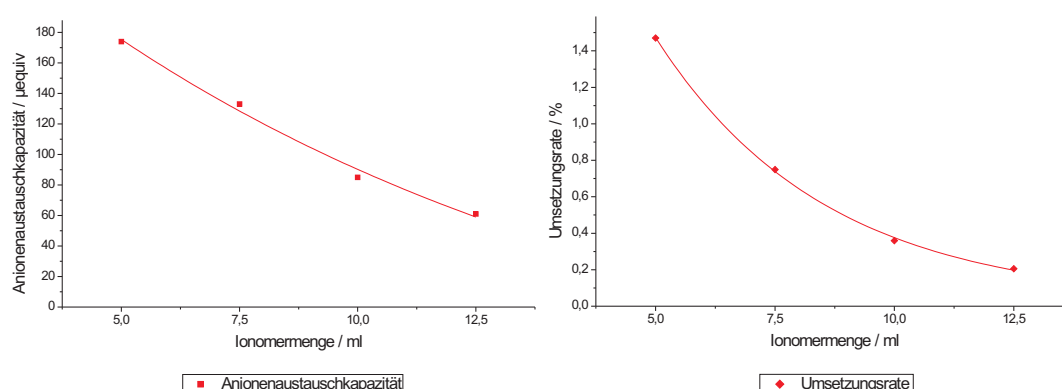


Abbildung 8.24: Einfluss der Menge der eingesetzten Ionomerlösung auf die erhaltene Anionenaustauschkapazität und die erhaltenen Umsetzungsraten aus eingesetzter Ionomermenge und der erhaltenen Anionenaustauschkapazität.

lösung synthetisiert. Die Synthesebedingungen aller Synthesen sind identisch, bis auf die zugegebene Ionomermenge. Die Daten der Synthese sind in Tabelle 8.15 aufgeführt. Die Synthesen der Anionenaustauscher wurden mit variierender Ionomermenge durchgeführt. Die zugegebene Lösungsmenge wurde nur über einen geringen Bereich variiert. Der Bereich umfasst 5,0 bis 12,5 ml. Die Radikalstarterkonzentration wurde der eingesetzten Ionomermenge nicht angepasst und verblieb identisch. Nach der Konfektionierung der hergestellten Anionenaustauschermaterialien wurde die Kapazität dieser bestimmt. Die in Abbildung 8.24 aufgeführten Diagramme zeigen die Korrelation der erhaltenen Anionenaustauschkapazität mit der eingesetzten Ionomerlösungsmenge und die Umsetzungsraten in Bezug auf das zur Herstellung der Ionomerlösung eingesetzte Vinylbenzylchlorid. Die erhaltenen Anionenaustauschkapazitäten liegen im Bereich zwischen 61,0 und 174,0 μequiv . Innerhalb dieses Bereiches korrelieren die erhaltenen Anionenaustauschkapazitäten linear umgekehrt proportional zur eingesetzten Ionomermenge. Dies entspricht nicht der Erwartung, lässt sich allerdings durch die vorhandene Inhibitorkonzentration erklären[168]. Die Inhibitorkonzentration steigt mit der zugegebenen Menge an Ionomerlösung proportional. Die Konzentration des Radikalstarters verbleibt aber konstant in den durchgeführten Synthesen. Dadurch verringert sich die Umsetzungsrate der radikalischen Addition. Die Anionenaustauschkapazität sinkt damit umgekehrt proportional zur eingesetzten Ionomermenge und proportional zur Inhibitorkonzentration.

Die Umsetzungsraten der Synthesen liegen im Bereich von 0,2 bis 1,5%. Dies stellt eine sehr geringe Ausbeute im Vergleich zur eingesetzten Reagenzkonzentration dar und ist unter anderem durch die Anwesenheit des Inhibitor bedingt. Dennoch wird eine ausreichende Anionenaustauschkapazität erhalten. Diese liegt in dieser Untersuchung selbst bei der geringsten erzielten Anionenaustauschkapazität schon im Bereich über der der

IonPac AS14A mit 40 μequiv bei annähernd gleichem Säulenvolumen. Die erreichte maximale Kapazität dieser Untersuchung mit 174,0 μequiv eignet sich hingegen nicht mehr zum Einsatz in der suppressierten Anionen-chromatographie zur Trennung anorganischer und organischer Anionen. Eine Anwendung dieser hochkapazi-tativen Anionenaustauscher wäre die Trennung von Kohlenhydraten unter Verwendung der Säulendimensionen 250x4 mm. Die Änderung der Säulendimension würde eine um den Faktor 2,5 erhöhte Anionenaustauschkapa-zität der Säule bedingen.

Die Einstellung der Kapazität kann durch die eingesetzte Ionomerkonzentration erfolgen. Allerdings ergibt sich daraus ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang. Mit steigender Ionomerkonzentration sinkt die Ka-pazität. Dies ist durch den in der Ionomerlösung vorhandenen Inhibitor begründet, der durch Erhöhung der Ionomermenge die radikalische Addition zunehmend unterdrückt. Dennoch lassen sich die Anionenaustausch-kapazitäten innerhalb dieser Untersuchung in einem Bereich frei einstellen, der dem, in der suppressierten Anionen-chromatographie benötigten Bereich, um ein Vielfaches größer ist. Die Variation der Ionomermenge ist demnach geeignet zur Einstellung der Anionenaustauschkapazität zur Herstellung von Anionenaustauschern nach der EVOII-Funktionalisierung.

Einfluss der Radikalstartermenge

Polymerisationen sind stark von der eingesetzten Radikalstartermenge abhängig. Eine Pfpfopolymerisation verhält sich ebenfalls in starker Abhängigkeit zur eingesetzten Radikalstartermenge. Im Falle der radikalischen Addition einer Pfpf-(Co)Polymerisation, wie sie zum Beispiel zur Herstellung einer IonPac AS14 verwendet wird, beeinflusst die Konzentration des Radikalstarters das erhaltene Produkt erheblich. Die Konzentration des Radikalstarters bedingt nicht die Länge der entstandenen Ketten auf der Oberfläche, aber ihre Anzahl. Durch die Erhöhung der Radikalkonzentration steigt die Konzentration der reaktiven Zentren auf der Oberfläche eines zu pfpfopolymerisierenden Trägermaterials an. Monomere, die mit diesen reaktiven Zentren eine radikali-sche Addition eingehen, terminieren diese Reaktion nicht. Die Kette kann solange wachsen, bis das Monomer verbraucht ist. Bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen kommt es nicht zu Kettenwachstumsabbruchre-aktionen, solange noch Monomere in der Lösung vorhanden sind. Dadurch, dass die reaktiven Zentren auf der Oberfläche gebunden sind und nicht durch Diffusion miteinander reagieren können, ist die Kettenlänge nicht, wie in einer üblichen Polymerisation, von der Radikalkonzentration abhängig. Dieses Beispiel gilt aber streng genommen nur, wenn die Radikale auf der Oberfläche des Trägermaterials entstehen und nicht an die Lösung übertragen werden können.

Im Falle der EVOII-Funktionalisierung hat die Radikalkonzentration ebenfalls Auswirkungen auf das erhaltene Polymer, in diesem Fall den Anionenaustauscher, wie in Kapitel 8.2.3 auf Seite 133 erwähnt. Dort zeigt sich, dass die Inhibitor-konzentration, die die Konzentration der Radikale in der Lösung verringert, die Anionen-austauschkapazität verringert wird. Die Radikalkonzentration bedingt im Falle der EVOII-Funktionalisierung ebenfalls nicht das Kettenwachstum, sondern die Anzahl der reaktiven Moleküle. Das Kettenwachstum ist so durch die sterischen und elektrostatisch vorherrschenden Bedingungen so stark, dass jede radikalische Addition eines Ionomers sofort das Kettenwachstum terminiert. Daher korreliert die Radikalkonzentration nur mit der Anzahl der zur elektrostatischen Addition fähigen Moleküle.

Bei der EVOII-Funktionalisierung ist es nicht relevant, ob die Radikale innerhalb des Trägermaterials durch Einsatz eines lipophilen Radikalstarters oder durch Einsatz eines hydrophilen Radikalstarters in Lösung über-tragen werden. Bei Ersterem wird der Radikalstarter im Trägermaterial gelöst und die Radikale auf die Doppel-bindungen oder das aromatische Netzwerk übertragen. Bei Zweiterem entstehen die Radikale in der wässrigen Lösung und werden dort auf die Ionomere übertragen, die wiederum das Trägermaterial belegen. In beiden Fällen ist der Reaktionsort die Polymeroberfläche und beide Möglichkeiten verlaufen gehindert. Bei der ther-mischen Initiierung des lipophilen Radikalstarters innerhalb des Trägermaterials können nur die Radikale an der Reaktion teilnehmen, die an die Oberfläche des Trägermaterials gelangen. Im Falle der thermischen Initie-rung des hydrophilen Radikalstarters müssen die freien Radikale auf die Ionomere übertragen werden und nur

Tabelle 8.16: Daten der Synthese der Anionenaustauscher DR24EDMA bis DR29EDMA zur Untersuchung der Abhängigkeit der eingesetzten Radikalstartermenge auf die erhaltenen Anionenaustauscher. Reaktionsbedingungen bis auf die eingesetzte Radikalstartermenge identisch. * Anionenaustauschkapazität liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze der Messmethode.

ident _{Synthese}	DR29	DR28	DR27
Trägermaterial	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc
Ionomerlösung	VBCEDMA	VBCEDMA	VBCEDMA
Menge / ml	5,00	5,00	5,00
KPS	-	100 mg	200 mg
Funktionalisierung	EDMA	EDMA	EDMA
ident _{Säule}	DR29EDMA	DR28EDMA	DR27EDMA
Kapazität / μequiv	< 3,6 *	35,0	88,3

ident _{Synthese}	DR26	DR25	DR24
Trägermaterial	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc
Ionomerlösung	VBCEDMA	VBCEDMA	VBCEDMA
Menge / ml	5,00	5,00	5,00
KPS	300 mg	550 mg	750 mg
Funktionalisierung	EDMA	EDMA	EDMA
ident _{Säule}	DR26EDMA	DR25EDMA	DR24EDMA
Kapazität / μequiv	126,2	185,0	176,6

solche können an der Reaktion beteiligt sein, die anschließend die Oberfläche belegen. Die Reaktion verläuft in beiden Fällen stöchiometrisch.

In diesem Kapitel soll die Abhängigkeit der Radikalstarterkonzentration auf die erhaltenen Anionenaustauscher untersucht werden. Dazu wird ein hydrophiler Radikalstarter eingesetzt. Dieser ist Kaliumperoxodisulfat. Die Wahl fiel auf diesen Radikalstarter, da dieser für Reaktionstemperaturen im Bereich von 313–343 K geeignet ist. Zudem ist er wasserlöslich und als Feststoff verfügbar. Damit eignet sich der Radikalstarter zum Einsatz der Funktionalisierung durch die EVOII-Methode. Zur Untersuchung des Zusammenhangs wurden sechs Anionenaustauscher hergestellt, die unter identischen Bedingungen funktionalisiert und konfektioniert wurden. Die Radikalstarterkonzentration wurde dabei im Bereich von 0–750 mg variiert. Die Daten der Synthese sind in Tabelle 8.16 aufgeführt. Die Charakterisierung erfolgte über ionenchromatographische Trennung ausgewählter anorganischer Anionen sowie über Kapazitätsbestimmung der erhaltenen Anionenaustauscher. Die Anionenaustauscher DR28EDMA und DR29EDMA wurden schon in Kapitel 8.2.3 auf Seite 132 zur Untersuchung der Möglichkeit der Autopolymerisation erwähnt. Die Synthese weiterer Anionenaustauscher erfolgte unter den in diesem Kapitel erwähnten Reaktionsbedingungen. Die erhaltene Anionenaustauschkapazität in Korrelation zur eingesetzten Radikalstartermenge ist in Abbildung 8.25 auf der nächsten Seite gezeigt. Zudem wird dort die Abhängigkeit des Selektivitätskoeffizienten der Anionenpaare Nitrit und Sulfat sowie zwischen Sulfat und Bromid zur Anionenaustauschkapazität dargestellt. Die eingesetzte Radikalstartermenge korreliert in einem weitem Bereich mit der erhaltenen Anionenaustauschkapazität linear. Zwischen 0–550 mg wird eine lineare Abhängigkeit erhalten. Wie schon erwähnt, sind die Kapazitätsbestimmungen mit einem Blindwert behaftet. Dies trifft insbesondere auf den Anionenaustauscher DR29EDMA zu, dessen Kapazität noch geringer als gemessen sein dürfte. Damit wird eine lineare Abhängigkeit im Bereich von 0–185 μequiv zur Herstellung von Anionenaustauschern durch die EVOII-Methode erhalten. Der Anionenaustauscher DR24EDMA zeigt eine geringfügig niedrigere Kapazität als DR25EDMA und korreliert somit nicht mehr mit der eingesetzten Radikalstartermenge. Dieser Effekt wurde nicht weiter untersucht. Allerdings könnte hier der Fall vorliegen, dass das Belegungsgleichgewicht nicht mehr Ionomere auf der Oberfläche des Trägermaterials zulässt. Dies könnte einerseits der Fall sein, wenn die Oberfläche vollständig belegt ist oder falls nicht mehr Ionomer zur Belegung

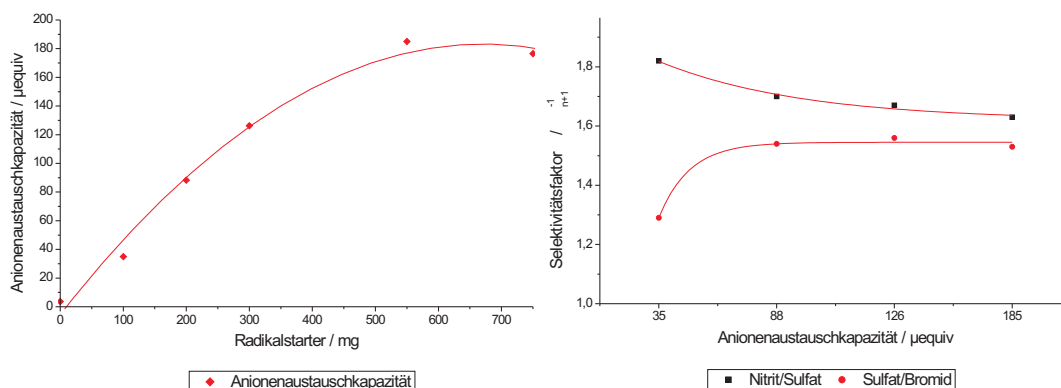


Abbildung 8.25: Untersuchung des Einflusses der eingesetzten Radikalstartermenge zur Funktionalisierung nach der EVOII-Methode. Links: Einfluss der Menge eingesetzten Radikalstarter auf die erhaltene Anionenaustauschkapazität. Rechts: Abhängigkeit des Selektivitätskoeffizienten der Anionenpaare Nitrit und Sulfat sowie Sulfat und Bromid von der erhaltenen Anionenaustauschkapazität.

der Oberfläche zur Verfügung stand. Daher stagniert unter den gewählten Synthesebedingungen die Anionenaustauschkapazität. Dieser Effekt wurde ebenfalls nicht weiter untersucht, da es sich hier, für die suppressierte Anionenchromatographie, schon um unüblich hochkapazitative Anionenaustauschermaterialien handelt.

Die Untersuchung der Selektivität in Abhängigkeit von der erhaltenen Anionenaustauschkapazität zeigt, dass Sulfat relativ zu den Signalen Nitrit und Bromid die Selektivität verändert. Die Selektivität zwischen Nitrit und Sulfat sinkt mit zunehmender Kapazität, während die Selektivität zwischen Bromid und Sulfat mit zunehmender Selektivität steigt. Dieser Effekt soll in diesem Kapitel nicht weiter diskutiert, sondern in Kapitel 8.2.4 auf Seite 154 weiter erläutert werden. Der Effekt geht mit dem bekannten Retentionsmodell einher und zeigt deutlich, dass unterschiedliche Kapazitäten nicht nur unterschiedliche Retentionszeiten bedingen, sondern auch für die Selektivität verantwortlich sind.

Aus diesem Grund ist der Vergleich der erhaltenen chromatographischen Daten in Bezug auf die Selektivität aus dieser Untersuchung, aber auch generell zwischen Anionenaustauschern unterschiedlicher Kapazität, nicht gültig. Exemplarisch sollen hier die erhaltenen chromatographischen Daten zweier Anionenaustauscher, DR25EDMA und DR28EDMA, diskutiert werden. Diese sind in Tabelle 8.17 auf der nächsten Seite für ausgewählte anorganische Anionen dargestellt. DR25EDMA entspricht einem Anionenaustauscher, der sich auf Grund der erhaltenen Anionenaustauschkapazität zum Einsatz in der suppressierten Anionenchromatographie eignet. DR28EDMA ist als Beispiel eines hochkapazitiven Vertreters der EVOII-Klasse exemplarisch gezeigt. Dieser zeigt deutlich, dass der Einsatz solcher hoher Kapazitäten nur in speziellen Fällen gerechtfertigt ist. Die Messung sieben anorganischer Anionen benötigt fast 100 Minuten. Nitrat eluiert dabei 45 Minuten nach dem Signal des Bromids. Die hier gezeigten Anionenaustauscher sind mit EDMA funktionalisiert. Dieses unpolare Amin zeigt verringerte Retentionszeiten für divalente Anionen wie Phosphat und Sulfat. Dies wirkt sich speziell für Phosphat insofern aus, dass dieses untypisch für Hochleistungsanionenaustauscher zwischen Chlorid und Nitrit eluiert. Leicht polarisierbare Anionen eluieren durch unpolare Funktionalisierungen als Letztes. Diese Funktionalisierung wird üblicherweise für kommerzielle Anionenaustauscher zur Trennung anorganischer Anionen in Verbindung mit carbonathaltigen Elutionssystemen nicht eingesetzt. Das weitaus größere Anwendungsgebiet dieser Funktionalisierung liegt im Bereich der Trennung von Kohlenhydraten, wo stark alkalische Eluenten zur Anwendung kommen. Stark alkalische Eluenten verbieten den Einsatz von Hydroxyalkylgruppen als Substituenten der quartären Ammoniumgruppen, da sich unter diesen Bedingungen intermolekulare Kontaktionenpaare ausbilden und die Anionenaustauschkapazität verringert wird.

Die nach der EVOII-Methode hergestellten Anionenaustauscher zeigen eine gute Auflösung zwischen den einzelnen Analyten, dies gilt insbesondere für DR28EDMA. Die Selektivitätsfaktoren zwischen den Analyten

Tabelle 8.17: Trennleistungsdaten der Säulen DR25EDMA und DR28EDMA, Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm. Oben: DR25EDMA, Kapazität des Anionenaustauschers: 185,0 μ equiv. Unten: DR28EDMA, Kapazität des Anionenaustauschers: 35,0 μ equiv.

DR25EDMA	F ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻
Retention t _S / min	1,14	11,09	17,75	21,74	34,09	55,16	98,46
Trennleistung / TP m ⁻¹	16300	26775	32090	14630	36842	11851	6939
Asymmetrie A _S	1,48	1,77	1,21	2,97	1,17	4,02	4,42
Retentionsfaktor k'	0,44	4,27	6,83	8,36	13,11	21,22	37,87
Selektivitätskoeffizient	9,73	1,60	1,22	1,57	1,62	1,78	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$							
DR28EDMA	F ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻
Retention t _S / min	0,38	1,92	2,86	3,27	5,95	7,70	12,01
Trennleistung / TP m ⁻¹	13250	23404	20436	13187	24258	7494	3687
Asymmetrie A _S	1,46	1,55	1,40	2,56	1,48	4,99	7,99
Retentionsfaktor k'	0,14	0,73	1,08	1,24	2,25	2,92	4,55
Selektivitätskoeffizient	5,05	1,49	1,14	1,82	1,29	1,56	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$							

betragen zwischen 1,2 und 1,8 und sind damit ausreichend für eine quantitative Analyse der gezeigten Anionen, mit Ausnahme von Fluorid, das mit großem zeitlichen Abstand eluiert. Allerdings liegt dieses Basislinien getrennt vom Totvolumensignal vor, sodass der große Retentionszeitunterschied zum hier nächstfolgenden Chlorid nicht von Bedeutung ist. Zu bedenken ist zudem, dass zwischen Fluorid und Chlorid noch andere übliche organische Analyten eluieren können, die diesen Elutionsvolumenabstand nutzen können. Wichtige Vertreter dieser Substanzen sind Acetat und Formiat.

Abbildung 8.26 auf der nächsten Seite zeigt die Abhängigkeit der Trennleistung und der Asymmetrie in Abhängigkeit zur Anionenaustauschkapazität. Der Anionenaustauscher DR24EDMA ist nicht dargestellt, da sich die Ergebnisse annähernd mit denen des Anionenaustauschers DR25EDMA decken und somit nicht gesondert betrachtet werden müssen. Die Trennleistungen für die untersuchten Analyten zeigen in Abhängigkeit der Anionenaustauschkapazität beinahe identische Werte. Die untersuchten Analyten waren je ein monovalentes, ein divalentes und ein leicht polarisierbares Anion, Chlorid, Phosphat und Bromid. Leicht polarisierbare Anionen zeigen auf den für diese Untersuchung herangezogenen Austauschern geringere Trennleistungen gegenüber den mono- und divalenten Anionen. Dies wird durch die hohe Asymmetrie dieser Signale bedingt, die in der zweiten Abbildung für die untersuchten Analyten ebenfalls in Abhängigkeit zur Anionenaustauschkapazität dargestellt sind. Mono- und divalente Anionen besitzen eine niedrige Asymmetrie im Bereich zwischen 1–2. Die hier untersuchten Anionenaustauscher zeigen hingegen für Bromid eine Asymmetrie, die die der restlichen Anionen um den Faktor 2–3 übersteigt. Dieses Verhalten konnte für das Verhalten der EVOII-Anionenaustauscher nur für die beobachtet werden, die durch VBCEDMA funktionalisiert wurden. Die polareren Ionomere zeigen dieses Verhalten nicht. Dennoch scheint die Asymmetrie nicht von der erhaltenen Anionenaustauschkapazität abzuhängen. Diese verbleibt konstant über einen Kapazitätsbereich von 130 μ equiv.

Die erhaltenen Chromatogramme eines Anionenaustauschers, der für den Einsatz in der suppressierten Anionenchromatographie geeignet ist, sowie eines hochkapazitiven Anionenaustauschers sind in Abbildung 8.27 auf der nächsten Seite dargestellt. Beide Chromatogramme zeigen Basislinien getrennte Analytsignale und eine ausreichende Auflösung des Fluoridsignals vom Totvolumensignal. Die Trennung der Anionen ist durch den Anionenaustauscher DR28EDMA innerhalb von 15 Minuten abgeschlossen, während bei der hochkapazitiven Säule DR25EDMA 100 Minuten zur Trennung der ausgewählten Anionen benötigt werden. Bis auf die Anionenkapazität, mit der auch eine gewisse Selektivitätsänderung einhergeht, und die damit verbundene erhöhte Retentionszeit sind beide Anionenaustauscher identisch.

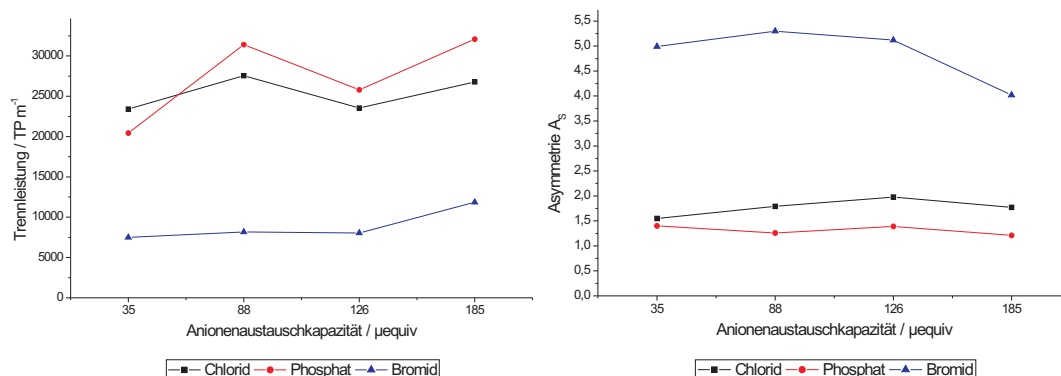


Abbildung 8.26: Untersuchung des Einflusses der eingesetzten Radikalstartermenge zur Funktionalisierung nach der EVOII-Methode. Links: Abhängigkeit der Trennleistung von der erhaltenen Anionenaustauschkapazität. Rechts: Abhängigkeit der Asymmetrie von der erhaltenen Anionenaustauschkapazität.

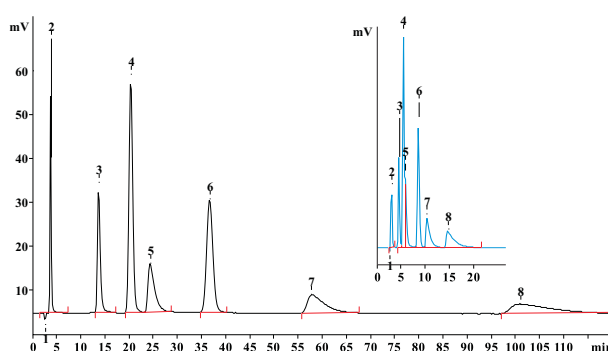


Abbildung 8.27: Chromatogramme der Anionenaustauscher DR25EDMA und DR28EDMA (im Ausschnitt gezeigt) im direkten Vergleich. Synthese durch Funktionalisierung nach der EVOII-Methode. Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm. 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Chlorid, 4 - Phosphat, 5 - Nitrit, 6 - Sulfat, 7 - Bromid, 8 - Nitrat.

Tabelle 8.18: Daten der Synthese zur Untersuchung des Einflusses der Umsetzungsdauer in Bezug auf die Anionenaustauschkapazität. Die Umsetzungsdauer wurde zwischen einer und fünf Stunden variiert. Die EVOII-Methode wurde mit VBCEDMA als Ionomer durchgeführt.

ident _{Synthese}	DR27-2	DR27-3	DR27-4	DR27-5
Trägermaterial	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc
Ionomerlösung	VBCEDMA	VBCEDMA	VBCEDMA	VBCEDMA
Menge / ml	5,00	5,00	5,00	5,00
KPS	200 mg	200 mg	200 mg	200 mg
Umsetzungsdauer / h	2	3	4	5
Funktionalisierung	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA
ident _{Säule}	DR27-2EDMA	DR27-3EDMA	DR27-4EDMA	DR27-5EDMA
Kapazität / μequiv	45,2	64,8	88,8	86,4

Durch die Radikalstarterkonzentration zur Herstellung eines Anionenaustauschers mittels der EVOII-Methode durch Ionomerlösungen kann die Kapazität des erhaltenen Anionenaustauschers über einen weiten Bereich eingestellt werden. Damit erschließt sich nicht nur der Einsatz zur Trennung von Kohlenhydraten mit diesen Anionenaustauschern, sondern es ist auch möglich, andere Säulenvolumen unter Erhalt der Anionenaustauschkapazität zu synthetisieren. Die so synthetisierten Anionenaustauscher unterscheiden sich marginal, da sich die Trennleistung, sowie die Asymmetrie durch die Variation der Anionenaustauschkapazität nicht ändert. Lediglich die divalenten Anionen verschieben sich geringfügig gegenüber den leicht polarisierbaren. Die Trennleistung der erhaltenen Anionenaustauscher ist hoch und zeichnet sich im Gegensatz zu pellicularen Latexpartikelphasen durch eine ausgeprägte Auflösung von Fluorid- und Totvolumensignal unter allen untersuchten Anionenaustauschkapazitäten aus.

Einfluss der Umsetzungsdauer

Die Umsetzungsdauer chemischer Reaktionen ist in den meisten Fällen entscheidend für die Umsetzungsrate einer chemischen Reaktion. Gerade bei Reaktionen, die nicht in Sekundenbruchteilen zur quantitativen Umsetzung führen, ist die Kenntnis der Umsetzungsdauer von erheblicher Bedeutung. Zur Herstellung von Anionenaustauschern ist die Umsetzungsdauer allerdings nicht in Bezug auf die Umsetzungsrate, sondern vielmehr in Bezug auf die Zeitersparnis von Bedeutung. Dieser Umstand rührt nicht nur daher, dass die Herstellung von Anionenaustauschern zeitintensiv ist und somit Personalkosten verursacht, sondern auch, dass das hier verwendete Trägermaterial durch jegliche mechanische Beanspruchung Brüche der Trägermaterialsphären zeigt. Je kürzer die Belastungsdauer eines solchen Trägermaterials durch die chemische Umsetzung ist, desto geringer ist die mechanische Beschädigung.

Um den Einfluss der Umsetzungsdauer auf die erhaltene Anionenaustauschkapazität zu untersuchen, wurden vier Synthesen durchgeführt, die sich in der Umsetzungsdauer unterscheiden. Die Anionenaustauschkapazität ist ein Maß für die Umsetzungsrate, dem chromatographischen Äquivalent für die Ausbeute einer Synthese. Die durchgeführten Synthesen sind in Tabelle 8.18 gezeigt. Die so erhaltenen Anionenaustauscher wurden unter identischen Bedingungen zu Säulen zum Einsatz in der Anionenchromatographie konfektioniert und chromatographisch untersucht. Anschließend erfolgte die Bestimmung der Anionenkapazität. Die Abhängigkeit der Anionenaustauschkapazität ist in Abbildung 8.28 auf der nächsten Seite gezeigt. Die Anionenaustauschkapazitäten zeigen eine Abhängigkeit zur Umsetzungsdauer. Die erhaltene Anionenaustauschkapazität stagniert erst nach vier Stunden Umsetzungsdauer. Allerdings verläuft die Reaktion nicht dem sonst üblichen Verlauf eines thermischen Zerfalls des Radikalstarters entsprechend. Die Anionenaustauschkapazität korreliert proportional zur Umsetzungsdauer[169]. Von einer Reaktionsdauer von zwei Stunden und der erhaltenen Kapazität von

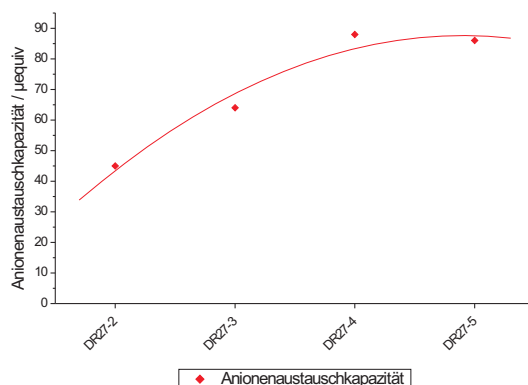


Abbildung 8.28: Untersuchung des Einflusses der Umsetzungsdauer in Bezug auf die Anionenaustauschkapazität. Die Umsetzungsdauer wurde zwischen einer und fünf Stunden variiert und die Kapazitäten der erhaltenen Anionenaustauscher DR27-*x* bestimmt.

45,0 µequiv verdoppelt sich die Kapazität annähernd bei Verdoppelung der Umsetzungsdauer. Dieser Zusammenhang kann nicht nur zu einer Verkürzung der Reaktionsdauer genutzt werden, sondern auch gezielt, um Anionenaustauschkapazitäten einzustellen. Dies ist besonders in den Fällen möglich, wo die Veränderung der Anionenaustauschkapazität bei unterschiedlichen Zeitpunkten identisch ist, somit die Abhängigkeit der Anionenaustauschkapazität mit der Umsetzungsdauer in gleichem Maße korreliert. Zur kommerziellen Herstellung eines Anionenaustauschers ist es unabdingbar, dass die erhaltenen Anionenaustauscher innerhalb enger Grenzen dieselben Eigenschaften aufweisen. Ob eine Reaktion nach zwei oder drei Stunden abgebrochen wird, ist bei einer proportionalen Abhängigkeit dieses untersuchten Systems nicht von Bedeutung. Eine Reaktionszeitgenauigkeit ist bei beiden Zeitpunkten von ein und derselben Ungenauigkeit begleitet. Die Steigung der Anionenaustauschkapazität beträgt in beiden Fällen $0,31 \mu\text{equiv min}^{-1}$. Nur durch Reaktionszeiten länger als fünf Stunden kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktionszeit keinerlei Einfluss auf die erhaltene Anionenaustauschkapazität mehr besitzt.

Je kürzer die Reaktionsdauer einer Funktionalisierung eines Trägermaterials ist, desto weniger mechanische Belastung muss das Trägermaterial überstehen. Durch die EVOII-Methode kann schon ein Reaktionschritt entfallen, an dem das Trägermaterial nicht beteiligt ist. Dies erspart üblicherweise einige Stunden, die ein Trägermaterial in Suspension gerührt wird. Die hier untersuchte Abhängigkeit zeigt, dass das Trägermaterial mit einer Reaktionszeit von einer Stunde ausreichend Anionenaustauschkapazität für den Einsatz in der suppressierten Anionenchromatographie besitzt. Würde man eine konventionelle Oberflächenfunktionalisierung durchführen, würde die Präfunktionalisierung und die anschließende Funktionalisierung mindestens 24 Stunden benötigen. Der so erhaltene Anionenaustauscher, abgesehen von der diesen üblicherweise auszeichnenden schlechten Trennleistung, müsste anschließend noch mehrmals sedimentiert werden, um die Bruchstücke des Trägermaterials zu entfernen. Es ist fraglich, ob es sich bei solchen Umsetzungszeiträumen überhaupt auszahlt, ein sphärisches, unimodales Trägermaterial einzusetzen oder nachträglich erst alle Fragmente und nicht für die Chromatographie geeigneten Bestandteile aus dem Anionenaustauschermaterial zu entfernen.

Die durch die EVOII-Methode funktionalisierten Trägermaterialien können innerhalb kurzer Reaktionszeiten erzeugt werden. Dadurch verringert sich die mechanische Belastung des Trägermaterials erheblich. Zudem kann bei der EVOII-Methode, im Gegensatz zu allen anderen, ein anschließender Funktionalisierungsschritt unterbleiben. Durch die Verkürzung der Reaktionszeiten korreliert die Anionenaustauschkapazität gleichermaßen. Dies ist nicht von Nachteil, sondern kann so genutzt werden, dass schon nach einer Stunde eine Anionenaustauschkapazität auf den Trägermaterialien resultiert, die sich für den Einsatz der Anionenaustauscher in der suppressierten Ionenchromatographie eignet.

Tabelle 8.19: Daten der Synthese zur Untersuchung der Skalierbarkeit unterschiedlicher Ansatzgrößen unter Verwendung eines identischen Reaktorvolumens und fluider Phase. Die Skalierung erfolgte über einen Bereich von 100–300%.

ident _{Synthese}	DS30-1	DS30-2	DS30-3
Trägermaterial	2,00 g P040302Bpc	4,00 g P040302Bpc	6,00 g P040302Bpc
Ionomerlösung	VBCEDMA	VBCEDMA	VBCEDMA
Menge / ml	10	20	30
KPS	400 mg	800 mg	1200 mg
Funktionalisierung	EDMA	EDMA	EDMA
ident _{Säule}	DS30-1EDMA	DS30-2EDMA	D30-3EDMA
Kapazität / μequiv	90,1	93,4	97,8

Skalierbarkeit der Synthese

Zur Herstellung von Anionenaustauschern ist es nicht nur von Interesse, durch welche Wege zu einem Anionenaustauscher gelangt werden kann, sondern auch, wie sich die Synthese skalieren lässt, um mehrere Anionenaustauscher innerhalb eines Reaktionsansatzes herstellen zu können. Kommerzielle Anionenaustauscher werden in großen Stückzahlen vertrieben und die Synthese ist diesen Stückzahlen angepasst. Allerdings wird zur Minimierung des Risikos nicht die Gesamtjahresproduktion innerhalb eines Ansatzes produziert, sondern in Kleinserien. Üblicherweise werden die Reaktionen in 2000 ml-Reaktoren durchgeführt, demnach in Reaktoren, welche die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Reaktoren um Faktor zehn im Volumen übertreffen. Auch in diesen Reaktormaßstäben müssen die Reaktionen durchführbar sein. Dies ist in der großtechnischen Anwendung immer mit Problemen verbunden. Bei der Skalierung von Synthesen sind in der Vergangenheit große Unglücke passiert. Dies ist nicht unbedingt bei der Herstellung von Anionenaustauschern durch eine Skalierung um den Faktor zehn zu erwarten, dennoch ist das Wissen um die Skalierbarkeit von großem Interesse.

Zur Untersuchung der Skalierbarkeit wurden unterschiedliche Ansätze unter Verwendung eines identischen Reaktorvolumens und fluider Phase durchgeführt. Die Skalierung erstreckte sich von 100–300%. Die Untersuchung gibt nicht nur Aufschluss über die Möglichkeit der Skalierung der Synthese, sondern auch über die beteiligten Mechanismen. Die Daten der Synthese sind in Tabelle 8.19 aufgeführt.

Die Anionenaustauscher wurden unter identischen Bedingungen konfektioniert und durch Einsatz in der Ionenchromatographie untersucht. Anschließend erfolgte die Charakterisierung über eine Kapazitätsbestimmung. Die erhaltenen Kapazitäten der Untersuchung dieser Syntheseriehe liegen in einem Bereich von 90–98 μequiv . Diese Ergebnisse liegen innerhalb der Fehlertoleranz der Bestimmung der Kapazitäten. Die ionenchromatographische Untersuchung des Retentionsverhaltens stellt eine weitaus genauere Methode zur Bestimmung der Anionenkapazität dar. Allerdings ist die Kalibrierung dieser Methode von großen Schwierigkeiten begleitet, da die Abhängigkeit der Retention von der Anionenaustauschkapazität für unterschiedliche Anionenaustauscher nicht identisch ist. In diesem Fall kann die Methode aber angewandt werden, da es sich hierbei um identische Anionenaustauscher eines identischen Typs handelt und die erhaltenen Daten nur verglichen werden sollen. Die gemessenen Nettoretentionszeiten sieben ausgewählter Anionen sind in Abbildung 8.29 auf der nächsten Seite in Abhängigkeit der Synthesen angegeben. Die erhaltenen Anionenaustauscher zeigen für alle Analyten eine Zunahme der Nettoretentionszeit mit der Ansatzgröße. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Daten der Kapazitätsbestimmung in diesem Bereich korrekt sind und den Sachverhalt darstellen. Die Skalierung der Synthese ist von einer geringfügigen Zunahme der Anionenaustauschkapazität begleitet. Diese zeigt, dass zur Skalierung der Synthese eine Anpassung der Reaktionsbedingungen nötig ist. Zudem lässt sich aus den vorhandenen Daten schließen, dass am Reaktionsmechanismus der EVOII-Funktionalisierung ein Gleichgewicht beteiligt ist. Würde es sich um eine Reaktion ohne beteiligtes Gleichgewicht handeln, so wäre die Reaktion nicht von der Skalierung abhängig. Die erhaltenen Anionenaustauscher würden identische chromatographische

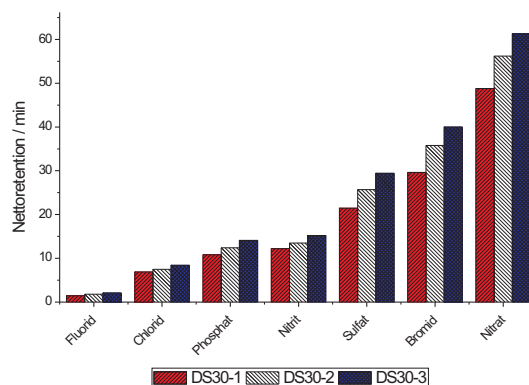


Abbildung 8.29: Vergleich der Netto-retentionszeiten ausgewählter anorganischer Analyten der Synthese zur Untersuchung der Skalierbarkeit unterschiedlicher Ansatzgrößen. Die Skalierung erfolgte über einen Bereich von 100–300%.

Eigenschaften zeigen.

Die Methode der EVOII-Reaktion zeichnet sich demnach durch mindestens ein beteiligtes Gleichgewicht aus. Dabei kann es sich nicht nur um die Belegung des Trägermaterials mit Ionomer handeln. In diesem Falle wäre keine Gleichgewichtsänderung aufgetreten, da die beteiligten Reaktionspartner relativ zueinander dieselbe Konzentration bei allen Synthesen aufweisen. Auch kann es sich hierbei nicht um ein Gleichgewicht des Ionomers und der fluiden Phase handeln, da dies in vorherigen Untersuchungen zu Abweichungen der Linearität geführt hätte. Eine Möglichkeit zur Erklärung wäre die vorhandene Ethanolmenge, die zur Suspension des Trägermaterials genutzt wird. Das Ethanol wird von dem Trägermaterial aufgenommen, wodurch sich dessen Dichte erhöht, sodass es in Wasser suspendierbar ist. Ethanol löst sich dabei sehr gut innerhalb des Trägermaterials. Das verbleibende Ethanol setzt die Hydrophilie der fluiden Phase herab, in der das Ionomer gelöst ist. Dadurch wird das Gleichgewicht des gelösten Ionomers mit der Belegung der Oberfläche des Trägermaterials dahingehend verändert, dass sich mehr Ionomer aus dem Gleichgewicht auf der Oberfläche des Trägermaterials befindet. Dadurch steigt letztendlich die erhaltene Austauschkapazität.

Die Skalierbarkeit der Funktionalisierung durch die EVOII-Methode ist gegeben. Die Reaktion lässt sich um 300% skalieren, ohne dass dies von großem Einfluss auf die erhaltenen Anionenaustauscher wäre. Allerdings zeigt sich, dass bei der Reaktion ein bisher nicht beachtetes Gleichgewicht zwischen im Trägermaterial gelöstem Ethanol und Ionomer beteiligt ist, das zu geringfügigen Änderungen der erhaltenen Austauschkapazitäten führt. Zur weiteren Skalierung der Reaktion, die aus Kostengründen nicht durchgeführt wurde, muss dieser Umstand in die Syntheseplanung mit aufgenommen werden. Die erhaltenen Anionenaustauscher, die durch die EVOII-Methode funktionalisiert wurden, sind in Trennleistung und Asymmetrie identisch.

Reproduzierbarkeit der Beschichtungsreaktion

Zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit der in diesem Kapitel beschriebenen Synthesen der EVOII-Funktionalisierung von Trägermaterialien ist eine Untersuchung der Reproduzierbarkeit ausschlaggebend. Die Synthesen werden üblicherweise als Einzelansätze durchgeführt und nicht ausreichend durch Wiederholungsmessungen bestätigt. Die Richtigkeit der Ergebnisse kann durch Korrelation der einzelnen erhaltenen Ergebnisse und ihrer chemischen Zusammenhänge bestätigt werden. Dennoch ist es von Vorteil, die Reproduzierbarkeit einer Synthese zu kennen.

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der EVOII-Funktionalisierungen wurde eine ausgewählte Synthese wiederholt durchgeführt. Zur Auswahl kam die Synthese des Anionenaustauschers DR28EDMA, da es sich hierbei um die Synthese mit den kleinsten Ansatzmengen handelte. Dadurch ist der zu erwartende Fehler bei diesen Synthesen am größten. Die Daten der Synthese sind in Tabelle 8.20 auf der nächsten Seite aufgeführt.

Tabelle 8.20: Daten der Synthese der Anionenaustauscher DR28- x (Index x von 1 bis 5) zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der EVOII-Funktionalisierung. Funktionalisierung mit Ionomerlösung VBCEDMA, fünffache Wiederholung.

$\text{ident}_{\text{Synthese}}$	DR28- x
Trägermaterial	2,00 g P040302Bpc
Ionomerlösung	VBCEDMA
Menge / ml	5,00
KPS	100 mg
Funktionalisierung	EDMA
$\text{ident}_{\text{Säule}}$	DR28- x EDMA
Index x	1–5

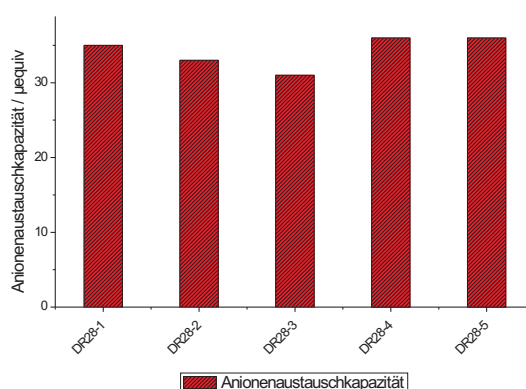


Abbildung 8.30: Anionenaustauschkapazitäten der Synthesen der Anionenaustauscher DR28- x zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der EVOII-Funktionalisierung, hergestellt durch durch fünffache Wiederholung der Synthese.

Die erhaltenen Anionenaustauscher DR28- x EDMA wurden unter identischen Bedingungen konfektioniert und durch Bestimmung der erhaltenen Anionenaustauschkapazität charakterisiert. Die für die Anionenaustauscher erhaltenen Anionenaustauschkapazitäten sind einander in Abbildung 8.30 gegenübergestellt.

Die erhaltenen Anionenaustauschkapazitäten sind annähernd identisch. Die relative Standardabweichung beträgt 2,16%. Dieses Ergebnis konnte auch durch chromatographische Messungen bestätigt werden. Die EVOII-Funktionalisierung lässt sich folglich reproduzierbar durchführen und führt zu vergleichbaren Anionenaustauschern. Eine Abweichung im Bereich von 1–3% ist für eine Synthese einer Suspension an Trägermaterial, teilweise unter Gleichgewichtsbedingungen, ausgezeichnet. Bei dem verwendeten Trägermaterial handelt es sich um einen Feststoff, der unter mikroskopischen Gesichtspunkten, unter denen auch die Synthese abläuft, nicht homogen ist. Die Trägermaterialpartikel stellen eine sehr inhomogene Oberfläche. Dies ist bedingt durch deren Synthese. Dennoch wird eine statistische Homogenität durch die Vielzahl der in der Suspension erhaltenen Partikel erreicht, so dass der resultierende Anionenaustauscher jeder durchgeführten Synthese identisch ist. Trotz der geringen Einwaagen bei der Synthese des Anionenaustauschers DR28- x EDMA ist die relative Abweichung des Verfahrens innerhalb der Grenzen, die analytisch durch die Chromatographie und die Kapazitätsbestimmung erfasst werden können. Die Fehler der Kapazitätsbestimmung rühren von der Blindwertproblematik her, die Fehler des chromatographischen Verfahrens durch die nicht mögliche Kalibration, besonders aber durch die Eluentkonzentration und die Temperatur. Bestimmt man zur Kapazitätsbestimmung eines Anionenaustauschers die Retention eines monovalenten Anions, so hängt die Retentionszeit vor allem von den genannten Parametern ab. Die Temperatur kann durchaus zu Schwankungen im Bereich von 1% führen, wobei vor allem aber die Eluentkonzentration selten innerhalb dieses Bereiches, aus Mangel an Notwendigkeit für

Analysen, konstant gehalten wird.

Die Synthese durch die EVOII-Methode der Funktionalisierung von Trägermaterialien zur Herstellung von Anionenaustauschern ist reproduzierbar. Die relative Standardabweichung liegt in einem Bereich, der durch analytische Methoden schwer zu bestimmen ist. Da die Bestimmung über Retentionszeiten im Falle der chromatographischen Methode erfolgt und die Schwankung dieser sehr gering ausfällt, ist sichergestellt, dass die Schwankung der Kapazität beim Einsatz dieser Anionenaustauscher zur Trennung von Anionen in der Ionenchromatographie nicht zu sich verändernden Retentionszeiten führt. Die Reproduzierbarkeit der EVOII-Methode bestätigt die bisher durchgeführten Untersuchungen.

Einfluss der Sedimentation auf die erhaltenen Anionenaustauscher

Die Herstellung beziehungsweise die Konfektionierung von kommerziellen Anionenaustauschern beinhaltet einen zusätzlichen Schritt, der bisher keine Erwähnung gefunden hat. Dieser ist die Sedimentation. Die Sedimentation dient der Aufreinigung eines Anionenaustauschermaterials. Üblicherweise erfolgt diese nach der Synthese des Trägermaterials und nach Abschluss sämtlicher Funktionalisierungsreaktionen zu einem Anionenaustauscher. Die Sedimentation, die sich direkt der Synthese des Trägermaterials anschließt, bietet sich aus zwei Gründen an. Der Feinanteil oder die Bruchstücke, die durch die Synthese des Trägermaterials bedingt sind, werden durch die Sedimentation zu diesem Zeitpunkt schon beseitigt. Dies verringert die Anzahl der Sedimentationsschritte nach den Funktionalisierungsverfahren erheblich. Zudem besitzen gerade der Feinanteil und die Bruchstücke eine erhebliche Oberfläche. Da der Anteil des Feinanteils innerhalb einer Synthese variiert, sind die nachfolgenden Reaktionen in der Reproduzierbarkeit eingeschränkt. Die Oberfläche, die zur Reaktion genutzt wird, ist erheblich vergrößert, sodass eine Oberflächenfunktionalisierung sich die zusätzliche Oberfläche zu Nutze macht. Der Feinanteil muss allerdings nach den erfolgten Funktionalisierungen abgetrennt werden, da sich sonst der Staudruck signifikant erhöht und durch inhomogene Diffusionswege die Trennleistung verschlechtert. Dadurch verliert das Anionenaustauschermaterial anschließend die Anionenaustauschkapazität, die auf dem Feinanteil etabliert wurde. Die Synthese verliert an Reproduzierbarkeit.

Die nach der Funktionalisierung erfolgende Sedimentation dient zur Entfernung der durch die Funktionalisierung erzeugten Bruchstücke der mechanischen Belastung. Diese ist von Verfahren zu Verfahren unterschiedlich. Konventionell oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher mit mehrtägiger Synthesedauer, aber auch Verfahren wie Chloromethylierung und Sulfonierung des aromatischen Grundgerüsts, teilweise unter Behandlung mit Ultraschall durchgeführt, müssen durch Sedimentation von Feinanteil befreit werden. Je geringer die Synthesedauer eines Anionenaustauschers und je geringer die mechanische und chemische Belastung eines solchen Materials ist, desto geringer ist die Notwendigkeit von Sedimentationsschritten.

Zur Untersuchung des Einflusses der Sedimentation wurden zwei identische Synthesen durchgeführt. Ausgangspunkt beider Synthesen war ein nicht aufgearbeitetes Trägermaterial, das nicht sedimentiert war. Es wurde vor der Umsetzung mit Ethanol gesiebt, um das Material von größeren Agglomeraten zu befreien und anschließend getrocknet, um eine konstante Einwaage zu gewährleisten. Die Daten der durchgeführten Synthese sind in Tabelle 8.21 auf der nächsten Seite aufgeführt. Der Unterschied der durchgeführten Synthesen liegt in der unterschiedlichen Konfektionierung des Anionenaustauschers. DS31-1EDMA wurde ohne anschließenden Sedimentationsschritt zu einem Anionenaustauscher konfektioniert, wobei DS31-2EDMA einem Sedimentationsschritt ausgesetzt war. Die Anionenaustauscher wurden nach der Konfektionierung durch chromatographische Messungen charakterisiert. Die erhaltenen Chromatogramme dieser Messungen für ausgewählte anorganische Anionen sind in Abbildung 8.31 auf der nächsten Seite für beide Anionenaustauscher gezeigt. Die Anionenaustauscher DS31-1EDMA und DS31-2EDMA zeigen im Vergleich zu den in diesem Kapitel beschriebenen synthetisierten Anionenaustauschern nach der Methode der EVOII-Funktionalisierung Trennleistungen, die sich nicht auf dem sonst üblichen Niveau befinden. Dennoch eignen sich diese Anionenaustauscher für die qualitative Bestimmung anorganischer Anionen. Die Chromatogramme zeigen breite Signale für alle Analyten, wobei Bromid und Nitrat ein ausgesprochenes Tailing besitzen. Dies wurde bei der Verwendung der Ionomerlösung VBCEDMA wiederholt beobachtet. Die Chromatogramme der beiden Anionenaustauscher erscheinen

Tabelle 8.21: Daten der Synthese der Anionenaustauscher DS31-1EDMA und DS31-2EDMA zur Untersuchung des Einflusses der Sedimentation auf die erhaltenen Anionenaustauscher. Zur Synthese kam ein unaufgereinigtes, gesiebtes Trägermaterial zum Einsatz.

ident _{Synthese}	DS31-1	DS31-2
Trägermaterial	4,00 g P0504005Cpc nicht aufgereinigt	4,00 g P0504005Cpc nicht aufgereinigt
Ionomerlösung	VBCEDMA	VBCEDMA
Menge / ml	20	20
KPS	800 mg	800 mg
Funktionalisierung	EDMA	EDMA
ident _{Säule}	DS31-1EDMA	DS31-2EDMA
Sedimentationen	-	1

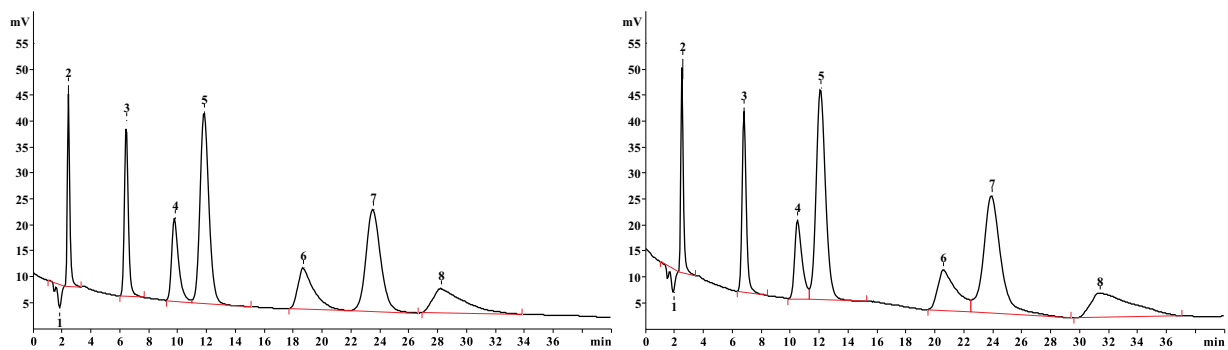


Abbildung 8.31: Erhaltene Chromatogramme der Standardanionen auf den Anionenaustauschern DS31-1EDMA (links) und DS31-2EDMA (rechts). Herstellung durch Funktionalisierung durch EVOII-Methode. Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm. 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Chlorid, 4 - Nitrit, 5 - Phosphat, 6 - Bromid, 7 - Sulfat, 8 - Nitrat.

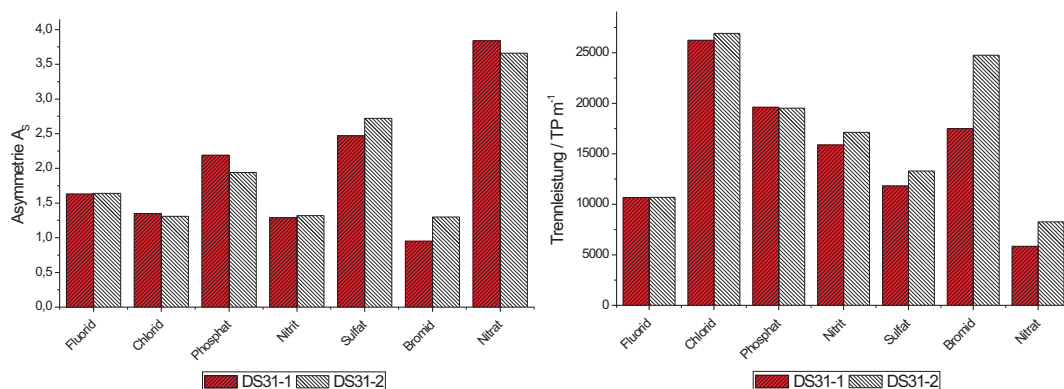


Abbildung 8.32: Vergleich der erhaltenen chromatographischen Ergebnisse ausgewählter anorganischer Anionen der Synthesen DS31-1 und DS31-2. DS31-1 erfolgte ohne Sedimentation, während DS31-2 vor der Konfektionierung sedimentiert wurde. Links: Asymmetrie. Rechts: Trennleistung der Analyten.

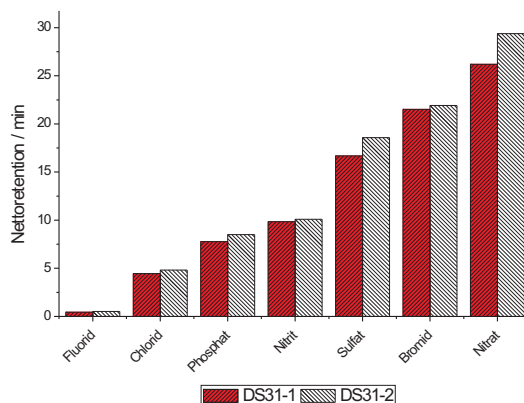


Abbildung 8.33: Vergleich der erhaltenen chromatographischen Ergebnisse der Retentionszeiten ausgewählter anorganischer Anionen der Synthesen DS31-1 und DS31-2. DS31-1 erfolgte ohne Sedimentation, während DS31-2 vor der Konfektionierung sedimentiert wurde.

identisch, doch die Retentionszeiten für spät eluierende Anionen wie Bromid, Sulfat und Nitrat verändert sich. Damit geht nicht nur ein Retentionsgewinn durch Sedimentation, sondern auch eine Veränderung der Selektivität einher. Die Selektivität zwischen Bromid und Nitrat verringert sich durch Sedimentation.

Üblicherweise wird ein Verlust an Anionenaustauschkapazität erwartet. Dies konnte in dieser Untersuchung nicht beobachtet werden. Der sedimentierte Anionenaustauscher besitzt eine geringfügig höhere Anionenaustauschkapazität. Der Grund hierfür kann nur darin liegen, dass das Feinmaterial über eine geringere Anionenaustauschkapazität verfügt und das freiwerdende Volumen durch Entfernung dessen durch höher funktionalisiertes Material ersetzt wird. Dies entspricht nicht der Betrachtung der konventionellen Herstellung von Anionenaustauschern, ist aber von so geringem Ausmaß, sodass auf eine Berücksichtigung verzichtet werden kann. Von wesentlich größerem Interesse ist hingegen, dass die Effizienz der synthetisierten Austauscher durch den Einsatz von nicht aufgereinigtem Trägermaterial zwar auf niedrigem Niveau liegt, sich aber durch nachträgliche Sedimentation nicht weiter verbessern lässt. Zudem unterscheiden sich die synthetisierten Anionenaustauscher nicht hinreichend, sodass daraus geschlossen werden kann, dass die Synthese der EVOII-Funktionalisierung das Trägermaterial weder chemisch noch mechanisch belastet. Die erhaltenen Trennleistungen sind daher identisch. Die Umsetzungsdauer ist mit wenigen Stunden, in diesem Fall vier Stunden, sehr kurz. Dadurch wird die mechanische Belastung sehr gering gehalten. Auch sind die chemischen Bedingungen weitaus milder als beim Einsatz von Chlorsulfonsäure zur Chloromethylierung dieser Trägermaterialien. Die Untersuchung zeigt, dass die Funktionalisierung der EVOII-Methode einen Sedimentationsschritt vor der eigentlichen Funktionalisierung benötigt, allerdings kann auf eine nachträgliche Sedimentation verzichtet werden. Dies bedingt eine weitaus kürzere Reaktionsdauer als konventionelle Funktionalisierungen.

In Abbildung 8.32 auf der vorherigen Seite sind die Ergebnisse der chromatographischen Messungen der beiden Anionenaustauscher im Vergleich dargestellt. Die Asymmetrien der Anionenaustauscher sind für die ausgewählten anorganischen Anionen identisch. Die geringfügigen Abweichungen sind bedingt durch die Konfektionierung und innerhalb ihrer Toleranzgrenzen. Daraus ergibt sich unmittelbar, dass die Trennleistungen der Analyten ebenfalls identisch sind. Bis auf Bromid ist dies der Fall. Dieses hingegen scheint eine sehr große Abhängigkeit der Trennleistung durch die Sedimentation zu enthalten. Der Grund für die weitaus höhere Trennleistung ist allerdings nicht etwa, dass die Asymmetrie des Signals für Bromid weitaus geringer ist, sondern dass die relative Differenz sehr groß ist. Somit erklärt sich, warum die Trennleistung dieses Anions um fast 25% höher liegt.

In Abbildung 8.33 sind zur Verdeutlichung die Retentionszeiten der chromatographischen Analyse der anorganischen Anionen miteinander verglichen. Die Retentionszeiten des sedimentierten Anionenaustauschers liegen geringfügig, aber vernachlässigbar höher. Der nachträgliche Sedimentationsschritt hat keinerlei Auswirkung auf die erhaltenen Anionenaustauscher, bis auf eine Ausnahme: Die Retentionszeit von Bromid nimmt nicht

in dem Maße zu wie die der anderen Analyten. Die Retentionszeit von Bromid stagniert. Dieser Effekt kann nicht erklärt werden. Anscheinend kommt es zu einer Selektivitätsänderung, die aber nur von äußerst geringem Ausmaß ist.

Die nachträgliche Sedimentation, die zur Herstellung konventioneller Anionenaustauscher durchgeführt wird, ist bei Funktionalisierungen durch die EVOII-Methode nicht notwendig. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass kein Unterschied durch eine nachträgliche Sedimentation der Anionenaustauscher bewirkt wird. Allerdings scheint die Beibehaltung der Sedimentation des unfunktionalisierten Trägermaterials unvermeidbar. Durch die schonende Reaktionsführung, die die mechanischen und chemischen Belastungen gering hält, wird das Trägermaterial während der Synthese nicht geschädigt und eine Aufreinigung ist überflüssig. Die EVOII-Methode zur Funktionalisierung von Trägermaterialien zeigt einen Weg zur kosten- und zeitsparenden Synthese von oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschern auf.

Auswirkungen verschiedener funktioneller Gruppen auf die EVOII-Synthese

Unterschiedliche funktionelle Substituenten der quartären Ammoniumgruppen, die zum Anionenaustausch beitragen, bestimmen die Selektivität der erhaltenen Anionenaustauscher. Bei konventionellen Synthesen erfolgt die Funktionalisierung nach der Präfunktionalisierung der Synthese eines Anionenaustauschers. Üblicherweise erfolgt sie als Suspension des präfunktionellen Trägermaterials in einer Lösung des zur Funktionalisierung benötigtenamins. Dadurch wird gewährleistet, dass die Umsetzung quantitativ verläuft. Durch den Überschuss an Funktionalisierungsreagenz und der Reaktivität von Chlormethylgruppe und tertiärem Amin unter erhöhtem Temperaturen kann davon ausgegangen werden, dass die Umsetzung in Bezug auf die für das Amin erreichbaren präfunktionalen Einheiten auch quantitativ verläuft. Somit ist die nachträgliche Funktionalisierung von der Reaktion der Präfunktionalisierung unabhängig.

Durch die Methode der EVOII-Funktionalisierung wird die Funktionalisierung vor der eigentlichen Präfunktionalisierung durchgeführt. Durch die Umsetzung von Vinylbenzylchlorid in Lösung des umzusetzendenamins verläuft die Reaktion nicht durch sterische Effekte gehemmt, da es sich um eine homogene Lösung handelt. Die Reaktionszeiten zur Funktionalisierung sind dadurch wesentlich kürzer und die Umsetzungsraten bei den meisten Aminen quantitativ. Eine Ausnahme stellt Triethanolamin dar, da es unter den Bedingungen zur Synthese des Ionomers, wie oben erwähnt, nicht zur Reaktion gebracht werden kann.

Der Funktionalisierung nachgeschaltet ist die eigentliche Etablierung der Anionenaustauscherfunktion auf der Oberfläche des Trägermaterials. Der Unterschied zwischen allen konventionellen Präfunktionalisierungen und der EVOII-Funktionalisierung ist folgender: Bei allen konventionellen Präfunktionalisierungen ist das eingesetzte Präfunktionalisierungsreagenz identisch, unabhängig von der nachträglichen Funktionalisierung. Dies bedingt, dass die Präfunktionalisierung chemisch identisch verläuft, da die Funktionalisierung nachträglich mit den unterschiedlichen Aminen durchgeführt wird. Somit ist es in den meisten Fällen nicht notwendig, die Synthese der Reaktivität des verwendetenamins zur nachträglichen Funktionalisierung anzupassen, da diese so gewählt werden kann, dass sie quantitativ verläuft.

Im Gegensatz dazu verlaufen die Funktionalisierungen der EVOII-Synthese nicht unabhängig von der Funktionalisierung. Die Eigenschaften der quartären Ammoniumgruppe wirken sich auf die erhaltenen Anionenaustauscher schon während der Synthese aus, da die Ionomere die quartäre Ammoniumgruppe als Bestandteil ihrer Struktur aufweisen. Demnach verläuft die Synthese abhängig von der eingesetzten Funktionalität. Zur Untersuchung des Einflusses der Funktionalisierung des Ionomers auf die Funktionalisierung durch die EVOII-Methode wurden drei identische Synthesen durchgeführt. Zum Einsatz kamen drei unterschiedliche Ionomerlösungen, die sich in ihrer Konzentration nur geringfügig unterschieden. Die Daten der Synthese sind in Tabelle 8.22 auf der nächsten Seite aufgeführt. Die Synthesen erfolgten unter identischen Bedingungen mit unterschiedlichen Ionomerlösungen. Nach der Konfektionierung der Anionenaustauscher erfolgte eine chromatographische Untersuchung der Anionenaustauscher und die Charakterisierung durch die Bestimmung der Kapazität. Die ermittelten chromatographischen Parameter sind in Tabelle 8.23 auf der nächsten Seite für die drei verwendeten Ionomere angegeben. Die erhaltenen Anionenaustauschkapazitäten zeigen Unterschiede auf.

Tabelle 8.22: Daten der Synthese zur Untersuchung der Auswirkungen verschiedener funktioneller Gruppen auf die EVOII-Synthese. Die verwendeten Ionomere wurden mit EDMA, DMEA und DEMA funktionalisiert. Die Umsetzung erfolgte unter identischen Bedingungen.

ident _{Synthese}	DS32-1	DS32-2	DS32-3
Trägermaterial	2,00 g	2,00 g	2,00 g
	P040302Bpc	P040302Bpc	P040302Bpc
Ionomerlösung	VBCEDMA	VBCDMEA	VBCDEMA
Menge / ml	10,0	10,0	10,0
KPS / mg	400	400	400
Funktionalisierung	EDMA	DMEA	DEMA
ident _{Säule}	DS32-1EDMA	DS32-2DMEA	DS32-3DEMA
Kapazität / μequiv	82,0	68,8	62,2

Tabelle 8.23: Trennleistungsdaten der Säulen DS32-1EDMA, DS32-2DMEA und DS32-3DEMA im direkten Vergleich. Temperatur_{Säule}: 323 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm.

DS32-1EDMA	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Retention t _S / min	1,07	3,29	4,99	6,18	9,59	11,87	13,97
Trennleistung / TP m ⁻¹	18924	29113	22099	30980	14927	29362	8070
Asymmetrie A _S	1,48	1,40	1,99	1,23	2,99	1,46	4,53
Retentionsfaktor k'	1,15	3,54	5,37	6,65	10,31	12,76	15,02
Selektivitätskoeffizient	3,07	1,52	1,24	1,55	1,24	1,18	-
$\alpha_{\text{Anion}/\text{Anion}+1}$							
DS32-2DMEA	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	0,57	2,63	3,96	8,07	9,34	10,81	13,49
Trennleistung / TP m ⁻¹	15330	25261	20149	16426	24458	10126	23598
Asymmetrie A _S	2,04	0,86	1,12	1,19	0,80	2,47	0,87
Retentionsfaktor k'	0,50	2,31	3,47	7,08	8,19	9,48	11,83
Selektivitätskoeffizient	4,61	1,51	2,04	1,16	1,16	1,25	-
$\alpha_{\text{Anion}/\text{Anion}+1}$							
DS32-3DEMA	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	0,65	2,59	3,92	7,48	9,54	13,58	16,15
Trennleistung / TP m ⁻¹	18698	30073	25161	23088	18099	29105	26406
Asymmetrie A _S	1,35	0,65	0,78	0,79	1,18	0,70	0,62
Retentionsfaktor k'	0,56	2,23	3,38	6,45	8,22	11,71	13,92
Selektivitätskoeffizient	3,98	1,51	1,91	1,28	1,42	1,19	-
$\alpha_{\text{Anion}/\text{Anion}+1}$							

Die erhaltene Kapazität der Anionenaustauscher nimmt mit der Polarität des eingesetzten Amins ab. Die EVOII-Funktionalisierung durch VBCEDMA zeigt eine Anionenaustauschkapazität von $82,0 \mu\text{equiv}$. Die der anderen Ionomere liegen etwa 25% niedriger. Dies geht mit der Betrachtung des Reaktionsmechanismus einher. Die Ionomere belegen durch ihre tensidischen Eigenschaften die Oberfläche des Trägermaterials. Dies stellt eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Löslichkeit in der fluiden, polaren Phase und Affinität des Tensids zur unpolaren Oberfläche des Trägermaterials dar. Durch Veränderung der Ionomerstruktur dahingehend, dass sich die Polarität des Ionomers ändert, kann dieser Effekt, aber gleichzeitig auch der Effekt der starken Asymmetrie für VBCEDMA erklärt werden.

Die erhaltene Anionenaustauschkapazität ist ein Maß für den Reaktionsumsatz. Dementsprechend kann aus der Anionenaustauschkapazität auf die Reaktion geschlossen werden. Somit sind durch die erhöhte Polarität der Ionomere weniger Ionomere auf der Oberfläche des Trägermaterials gebunden. Die Anzahl der auf der Oberfläche vorhandenen Ionomere ist abhängig von dem Gleichgewicht dieser Ionomere mit der Löslichkeit in der fluiden Phase. Dieses Gleichgewicht wird dadurch beeinflusst, dass die fluide Phase eine andere Polarität als die des Trägermaterials aufweist. Tensidische Strukturen wie Ionomere vermögen es zwar die Hydrophobizität ihrer Endgruppen durch Mizellenbildung zu minimieren, allerdings bevorzugen diese eine Grenzfläche zwischen polarem und unpolarem Medium zur Stabilisierung ihrer Struktur. Das Gleichgewicht wird nicht nur maßgeblich von der Polarität der Phasen beeinflusst, sondern auch von der Polarität der Ionomerstruktur. Je polarer diese ist, desto einfacher gelingt die Stabilisierung des Ionomers in wässriger Lösung. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten der Konzentration des gelösten Ionomers. Dadurch befinden sich weniger Ionomere innerhalb der Grenzfläche der beiden Phasen. Die Grenzfläche der beiden Phasen stellt die Polymeroberfläche dar. Durch die Verringerung der Belegung sinkt auch die Umsetzungsrate, die mit der Anionenaustauschkapazität einhergeht. Dadurch zeigen unpolare Ionomere eine höhere Affinität zur Oberfläche des Trägermaterials und somit eine höhere Anionenaustauschkapazität.

Die schlechte Signalsymmetrie für Anionen wie Bromid und Nitrat, die nur in den Fällen der EVOII-Funktionalisierung mit VBCEDMA auftritt, kann ebenfalls durch die Polarität der Ionomere begründet werden. Ein Charakteristikum der EVOII-Reaktion ist die Regioselektivität. Die Funktionalisierung findet vornehmlich auf der Oberfläche des Trägermaterials statt und stark gehemmt in Meso- und Mikroporen. Unter keinen Umständen wird eine Funktionalisierung innerhalb des aromatischen Netzwerkes des Trägermaterials erwartet. Dies ist in der Reaktionsführung begründet und stellt den Unterschied zu den bisher geläufigen Pfropfpolymerisationen dar. Durch Einsatz eines ionischen Monomers, dessen Polarität im Vergleich zum Trägermaterial groß ist, ist die Regioselektivität vorgegeben. Dennoch hängt diese von der Polarität des eingesetzten Ionomers ab. Der polare Charakter wird zwar von der Ladung des Ionomers bestimmt, allerdings ist die Polarität auch von den Substituenten abhängig. Im Falle von VBCEDMA mit drei Methylgruppen ist sie hydrophober als bei DMEA und DEMA. Dadurch sinkt die Regioselektivität erheblich. Dies kann dazu führen, dass das Ionomer mehr Porenvolumen des Trägermaterials nutzen kann als andere Ionomere. Das Ausnutzen von Poren ist immer mit Nachteilen belegt. Der größte Nachteil ist der schlechte Massentransfer zu den Anionenaustauscherfunktionen. Allerdings führt dies nicht zu dem beobachteten Maß an Tailing. Vielmehr spielt die Homogenität der Hydratation eine weitaus größere Rolle. Inhomogenitäten der Hydratationen sind für unterschiedliche elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Analyt und Anionenaustauscherfunktion verantwortlich und resultieren in einem ausgeprägten Tailing-Effekt. Im Falle der EVOII-Funktionalisierung in Bezug auf VBCEDMA als Ionomer sind dafür die zusätzlich funktionalisierten Porenstrukturen verantwortlich. Das könnte ein zusätzlicher Grund für die erhöhte Anionenaustauschkapazität sein, da durch die Porenoberfläche ebenfalls mehr Fläche zur Funktionalisierung zur Verfügung steht.

In Abbildung 8.34 auf der nächsten Seite sind die erhaltenen Ergebnisse graphisch einander gegenübergestellt. Die Anionenaustauschkapazität der erhaltenen Anionenaustauscher unterscheidet sich in Abhängigkeit der Polarität des eingesetzten Amins erheblich. Dennoch zeigt die Gegenüberstellung der Retentionszeiten anorganischer Anionen ein einheitliches Bild für alle Anionen. Eine Erklärung hierfür ist die unterschiedliche Selektivität, die mit der unterschiedlichen Funktionalisierung einher geht. Vor allem Sulfat und Phosphat zeigen mit erhöhter Polarität der quartären Ammoniumgruppe eine Erhöhung der Retentionszeit. Dadurch kommt es zum Wechsel der Selektivität zwischen den in diesem Bereich ebenfalls eluierenden Anionen wie Nitrat und

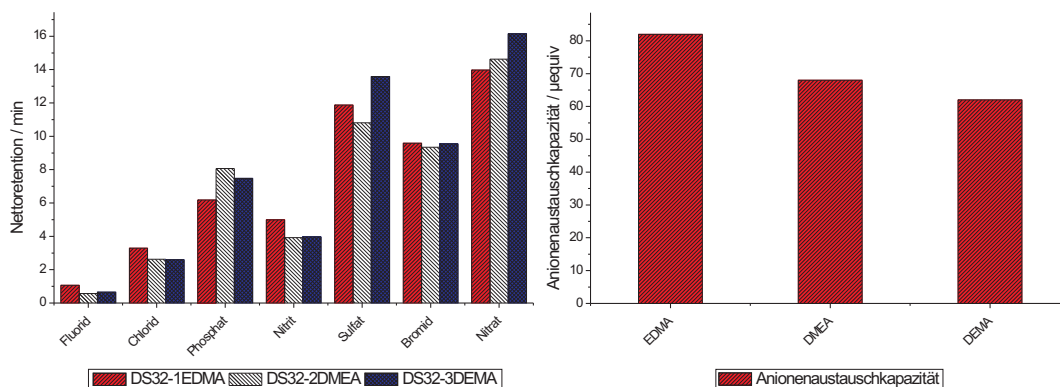


Abbildung 8.34: Vergleich der erhaltenen chromatographischen Ergebnisse ausgewählter anorganischer Anionen der Synthesen DS32-1EDMA, DS32-2DMEA und DS32-3DEMA. Links: NettoRetention der Anionen verschieden funktionalisierter Anionenaustauscher. Rechts: Vergleich der erhaltenen Anionenaustauschkapazitäten der verschiedenen Funktionalisierungen.

Bromid. Dies ist von anderen Anionenaustauschertypen bekannt und entspricht den üblichen Beobachtungen der Selektivitäten.

Der Einsatz von verschiedenen Ionomeren bei Einsatz der EVOII-Methode zur Funktionalisierung von Anionenaustauschern ist durchführbar. Daraus ergeben sich unterschiedliche Selektivitäten der erhaltenen Anionenaustauscher, wie es für andere Typen von Anionenaustauschern ebenfalls bekannt ist. Es muss bedacht werden, dass durch Einsatz von polareren Ionomerlösungen die Anionenaustauschkapazität geringfügig sinkt. Durch den Einsatz unpolarer Ionomere werden zusätzlich Poren funktionalisiert. Dies bedingt einen schlechteren Massentransfer und Inhomogenitäten der Hydratisierung der Austauscherfunktionen, resultierend in verschlechterten Signalsymmetrien. Dennoch spielt gerade EDMA als Funktionalisierung nur in der Trennung von Kohlenhydraten eine Rolle, alle anderen funktionellen Gruppen sind weitaus polarer. Somit sollte dieses Problem nicht von Relevanz für Anionenaustauscher sein, die nach der EVOII-Methode zur Funktionalisierung hergestellt worden sind.

8.2.4 Chromatographische Eigenschaften

Die Untersuchung der chromatographischen Eigenschaften fand unter den Gesichtspunkten der Selektivität, des Retentionsmodells und der Langzeitstabilität statt. Diese Charakteristika der Anionenaustauscher sind ausschlaggebend für die spätere Anwendung, wobei die Untersuchung des Retentionsmodells eher für die Erklärung der vorherrschenden Anionenaustauschprozesse herangezogen wird. Selektivitäten sind allerdings entscheidend für Anionenaustauscher. Verbieta die Selektivität die simultane Trennung von häufig vorkommenden Analyten, so ist die Einsatzfähigkeit dieses Anionenaustauschers stark eingeschränkt[170]. Auch die Langzeitstabilität ist ein wichtiger Punkt, dem Beachtung geschenkt werden muss. Ein Anionenaustauscher, der nur wenige Messungen überdauert, ist von geringerem kommerziellen Wert als ein Anionenaustauscher, der über Jahre verwendet werden kann.

Selektivitäten der untersuchten funktionellen Gruppen

Die Untersuchung der erreichbaren Selektivitäten der hergestellten Anionenaustauscher ist von großem Interesse. Durch Einstellung der Selektivität lassen sich verschiedenste Probleme der Analytik lösen. Zum anderen kann durch die Einstellung der Selektivität eine Koelution einzelner Analyten vermieden werden. Die Einstellung der Selektivität erfolgt üblicherweise durch Änderung des Elutionssystems. Dies soll hier außer Acht gelassen werden, da dies nicht direkt von den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Synthesen abhängt. Die

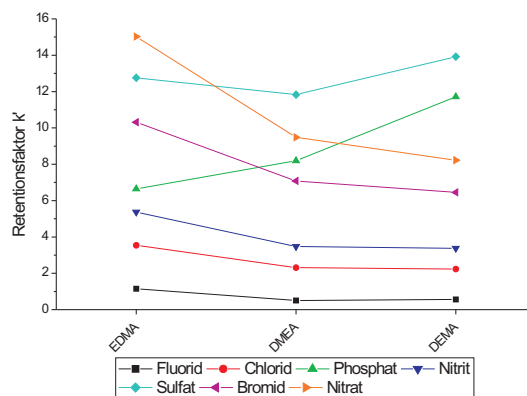


Abbildung 8.35: Schematische Darstellung der Selektivität unterschiedlicher Funktionalisierung am Beispiel der Anionenaustauscher DS32-1EDMA, DS32-2DMEA und DS32-3DEMA. Auftragung des Retentionsfaktors k' gegen das verwendete Amin. Temperatur_{Säule}: 323 K, Eluent: $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat, Flussrate: $1,0 \text{ ml min}^{-1}$, Säulendimension: $100 \times 4 \text{ mm}$.

hier Beachtung findenden Selektivitätsänderungen sind synthetischer Natur und werden durch die eingesetzte funktionelle Gruppe beeinflusst. Bei kommerziellen Anionenaustauschern kommen üblicherweise nur zwei verschiedene Amine zum Einsatz. Die Wahl erstreckt sich daher bei diesen Anionenaustauschern nur auf TMA und ein polares Amin, welches aber von Herstellern von Anionenaustauschern nicht bekannt gegeben wird. Im Vergleich zur IonPac AS14A kann aber davon ausgegangen werden, dass die Hersteller zur Funktionalisierung dieses Anionenaustauschers ein polares Amin einsetzen, vorzugsweise DEMA. Die Selektivität hängt maßgeblich von dem zur Funktionalisierung verwendeten Amin ab, im Falle der EVOII-Methode folglich von dem eingesetzten Ionomer.

Die Synthesen der für die Untersuchung der Abhängigkeit der Selektivität benötigten unterschiedlich funktionalisierten Anionenaustauscher sind in Kapitel 8.2.3 auf Seite 148 gezeigt. Zur Funktionalisierung kamen drei verschiedene Iomere zum Einsatz, die sich nicht nur dadurch unterscheiden, dass die Selektivität dieser Amine durch die vorherrschende Polarität der quartären Ammoniumgruppe unterschiedlich ist, sondern auch durch die unterschiedliche Reaktivität während der EVOII-Beschichtung, die ebenfalls mit der Polarität korreliert werden konnte. Da die Anionenaustauschkapazitäten der erhaltenen Anionenaustauscher nicht identisch sind, ist der Vergleich nur unter Beachtung der unterschiedlichen Kapazitäten erlaubt. Eine schematische Darstellung der unterschiedlichen Selektivitäten für verschiedene Funktionalisierungen ist in Abbildung 8.35 gezeigt. Trotz der unterschiedlichen Kapazitäten der untersuchten Austauscher lässt sich zeigen, dass sich die Selektivität der divalenten Anionen, wie Phosphat und Sulfat, gegen die der leicht polarisierbaren, wie Bromid und Nitrat, ändert. Dadurch ist es möglich, die Selektivität dieser Anionen gegeneinander einzustellen. Im Falle der unpolaren Funktionalisierung durch EDMA, das drei Methylgruppen als Substituent an der quartären Ammoniumgruppe trägt, ist die Elutionsreihenfolge $\text{PO}_4^{3-} < \text{Br}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^-$. Durch Substitution einer Methylgruppe durch eine Ethoxygruppe erhöht sich die Polarität der Anionenaustauscherfunktion erheblich. Dadurch erlangen divalente Anionen erheblich an Retention, da sie über eine starke Hydratation verfügen und mit stark hydratisierten funktionellen Gruppen stärker wechselwirken können als mit unpolaren Funktionalisierungen. Die Retentionsreihenfolge verschiebt sich daher zu $\text{Br}^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$. Durch weitere Substitution der Methylgruppen durch Ethoxygruppen gewinnt die Anionenaustauscherfunktion an Polarität. Divalenten Anionen erreichen dadurch eine noch stärkere Retention als die leicht polarisierbaren Anionen. So verschiebt sich die Retentionsreihenfolge zu einer, bei der erst leicht polarisierbare und anschließend die divalenten Anionen eluiert werden zu $\text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$. Die Kenntnis dieser Abhängigkeit erleichtert die Synthese erheblich. Da sich die Selektivität der monovalenten Anionen nicht ändert, kann eine unterschiedliche Funktionalisierung dazu genutzt werden, das Retentionsverhalten divalenter Anionen getrennt zu verändern.

Die Betrachtung der Retentionsfaktoren zeigt, dass diese bei monovalenten Anionen direkt mit der Anionenaus-

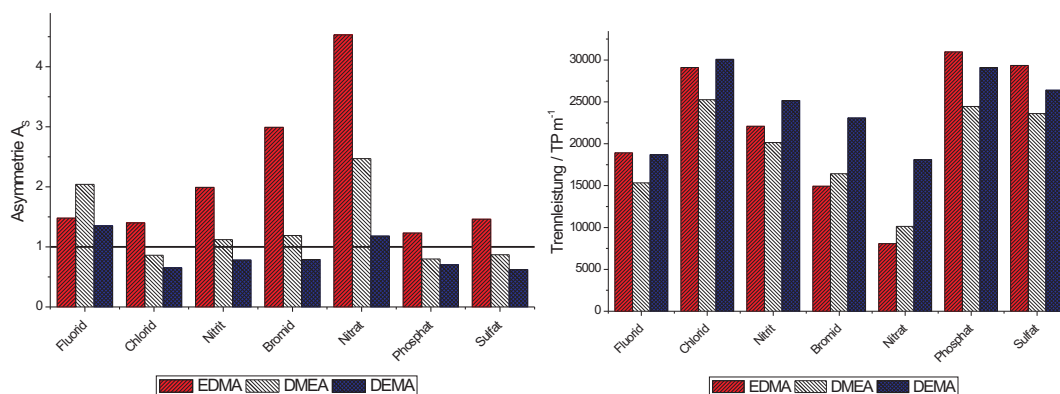


Abbildung 8.36: Vergleich der erhaltenen Signalsymmetrie und Trennleistung ausgewählter anorganischer Anionen für die verwendeten Amine zur Funktionalisierung der Ionomere, die zur EVOII-Funktionalisierung zum Einsatz kamen.

tauschkapazität korrelieren. Monovalente Anionen zeigen einen proportionalen Abfall der Retentionsfaktoren mit der Anionenaustauschkapazität. Somit zeigen diese Anionen keinerlei Abhängigkeit zur verwendeten Funktionalisierung in Bezug auf den Retentionsfaktor und die damit verbundenen chromatographischen Größen. Nur die Retentionsfaktoren von Sulfat und Phosphat nehmen nicht in demselben Maße ab, wie es für die monovalenten Anionen gezeigt ist. Dies bedeutet, dass die Anionenaustauscher einem Kapazitätzuwachs für divalente Anionen unterliegen. Dies stellt auch den Grund dafür da, dass Kapazitätsbestimmungen an den Signalen oder durch Beladungen monovalenter Anionen durchgeführt werden.

In Abbildung 8.36 sind die Abhängigkeiten der Asymmetrie und der Trennleistung der verschiedenen funktionalisierten Anionenaustauscher für ausgewählte anorganische Anionen gezeigt. Die Signalsymmetrien anorganischer Anionen zeigen, dass diese eine außergewöhnliche Abhängigkeit von dem Verwendung findenden Amin zur Funktionalisierung besitzen. Dieser Effekt wurde oben schon erwähnt und kann auf die mangelnde Hydrophilität des VBCEDMA-Ionomers zurückgeführt werden, dass nur mit ausreichender Regioselektivität die Oberfläche des Trägermaterials belegt. Polarere Funktionalisierungen der Ionomere bedingen eine erhöhte Regioselektivität und belegen somit nur noch die Oberfläche des Trägermaterials, nicht aber die der Meso- und Mikroporen. Das äußert sich unmittelbar in einer verbesserten Signalsymmetrie für polarere Amine und ist ersichtlich für die Anionenaustauscher, die mit DMEA und DEMA funktionalisiert sind. Eine Verbesserung der Signalsymmetrie für ein noch polareres Amin, das häufig in der Anionenchromatographie Verwendung findet, ist bei Werten nahe eins nicht zu erwarten. TEA ließ sich unter den Synthesebedingungen für die Generierung von Ionomeren nicht umsetzen. Allerdings hätte die weitere Substitution einer Methylgruppe durch eine Ethoxygruppe keine Auswirkungen, weder auf die erreichbare Signalsymmetrie, noch auf die Selektivität. Die erhaltenen Symmetrien liegen durch Verwendung polarer Amine zur Funktionalisierung im Bereich von eins. Das entspricht der idealen Gaußform ohne Tailing- und Frontingeffekte.

Die Trennleistungen liegen für alle untersuchten Amine auf einem hohen Niveau und kommen denen der IonPac AS14A sehr nahe. Gerade für polarere Amine steigt die Symmetrie der erhaltenen Signale bei Bromid und Nitrat erheblich, sodass sich gerade für diese Anionen eine verbesserte Trennleistung ergibt. Dadurch werden für alle Signale mindestens 20000 theoretische Böden pro Meter erreicht.

Die Selektivität der Anionenaustauscher, die nach der Methode der EVOII-Funktionalisierung hergestellt wurden, lässt sich durch den Einsatz unterschiedlich polarer Amine einstellen. Durch Erhöhung der Polarität erfahren divalente Anionen eine wesentlich erhöhte Retentionszeit, sodass sie nach den leicht polarisierbaren Anionen eluiert werden. Durch Einsatz polarerer Amine kann die Asymmetrie aus den genannten synthetischen Gründen weitestgehend minimiert werden. Der Nachteil, dass durch die Beschränkungen der Synthese der Ionomerlösungen die Funktionalität TEA nicht generiert werden kann, ist nicht von Relevanz, da mit diesem Amin kein weiterer Vorteil in Bezug auf die chromatographischen Ergebnisse zu erwarten wäre. Durch die

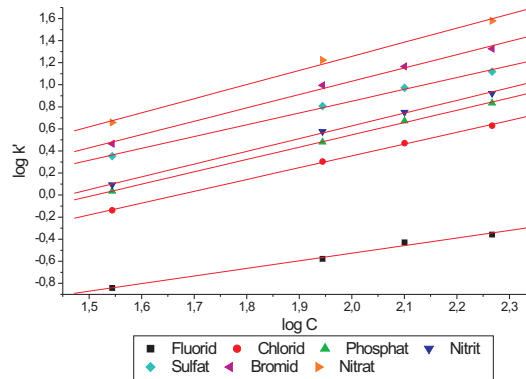


Abbildung 8.37: Doppeltlogarithmische Auftragung des Retentionsfaktors k' ausgewählter anorganischer Anionen für die Anionenaustauscher DR25EDMA–DR28EDMA gegen die Anionenaustauschkapazität. Herstellung durch Funktionalisierung durch die EVOII-Methode mit VBCEDMA. Temperatur $_{Säule}$: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L $^{-1}$ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min $^{-1}$, Säulendimension: 100x4 mm.

EVOII-Funktionalisierungen werden Anionenaustauscher variabler Selektivität erhalten, deren Signale nahezu perfekt gaußförmig sind und die sich durch eine sehr hohe chromatographische Effizienz auszeichnen.

Anwendung des Retentionsmodells auf EVOII-Anionenaustauscher

Die Untersuchung des Retentionsmodells gibt Aufschluss darüber, welche Wechselwirkungen an der Retention eines Analyten während einer chromatographischen Trennung vorherrschen. Aufschluss über Wechselwirkungen geben Untersuchungen der Abhängigkeit des Kapazitätsfaktors k' von der Gesamtanionenaustauschkapazität, der makroskopischen Kapazität $Q_{Säule}$, oder der Eluentkonzentration c_E . Der Zusammenhang zwischen diesen Einflussgrößen wird durch das Retentionsmodell gegeben. Das Retentionsmodell ist in Kapitel 2.25 auf Seite 16 erläutert. Aus dieser Betrachtung ergeben sich die folgenden Abhängigkeiten:

$$\log k' = C - \frac{x}{y} \log c(E^{y-})_M \quad (8.1)$$

$$\log k' = C - \frac{x}{y} \log \frac{Q}{y} \quad (8.2)$$

Aus den Gleichungen 8.1 und 8.2 ist ersichtlich, dass es sich in beiden Fällen um lineare Abhängigkeiten handelt. Im Falle der EVOII-Anionenaustauscher soll die Abhängigkeit des Kapazitätsfaktors k' von der Gesamtanionenaustauschkapazität $Q_{Säule}$ untersucht werden. Eine Untersuchung der Abhängigkeit in Relation zur Eluentkonzentration ist für strukturell vergleichbare Anionenaustauscher in Kapitel 8.3.4 auf Seite 199 gegeben.

Die Untersuchung wurde mit den Anionenaustauschern DR25EDMA bis DR28EDMA durchgeführt. Diese Anionenaustauscher wurden durch die EVOII-Methode mit VBCEDMA funktionalisiert und chromatographisch durch die Messung ausgewählter anorganischer Analyten charakterisiert. Die Anionenaustauscher zeichnen sich durch einen Kapazitätsbereich von 35–185 μequiv aus. Durch doppeltlogarithmische Auftragung des Retentionsfaktors k' gegen die Anionenaustauschkapazität wird der in Abbildung 8.37 gezeigte Zusammenhang erhalten. Durch lineare Regression werden die Geradensteigungen der linearen Ausgleichsgeraden erhalten. Die Werte sind für die ausgewählten anorganischen Anionen in Tabelle 8.24 auf der nächsten Seite dargestellt.

Die erhaltenen Geradensteigungen zeigen Abweichungen von der idealen Abhängigkeit. Durch das Retentionsmodell wird eine unterschiedliche Abhängigkeit zur Anionenaustauschkapazität zwischen den mono- und divalenten Anionen erwartet. Ähnliche Ergebnisse sind von *Nowak* und *Holland* bekannt.

Tabelle 8.24: Lineare Regression der doppellogarithmischen Auftragung des Retentionsfaktors k' gegen die Anionenaustauschkapazität zur Untersuchung des Retentionsmodells.

DR25EDMA–DR28EDMA	Steigung	Achsenabschnitt	Standardabweichung
Fluorid	0,689	-1,904	0,025
Chlorid	1,070	-1,785	0,012
Phosphat	1,116	-1,686	0,012
Nitrit	1,154	-1,682	0,015
Sulfat	1,070	-1,289	0,021
Bromid	1,206	-1,381	0,032
Nitrat	1,278	-1,299	0,045

Tabelle 8.25: Steigung der Regressionsgeraden bei doppellogarithmischer Auftragung des Retentionsfaktors k' gegen Q mit den zugehörigen Vertrauensintervallen bei einer Wahrscheinlichkeit von $P=95\%$ und $n=3$ Parallelbestimmungen. Oberflächenfunktionalisierte Phase, Anionenaustauschkapazitäten von 65–1015 μequiv , Eluent: 0,3 mmol L^{-1} Perchlorat/ 40,0 mmol L^{-1} Natriumhydroxid/ 10,0 mmol L^{-1} Natriumcarbonat[81].

Anion	Fluorid	Chlorid	Bromat	Nitrit	Bromid	Nitrat	Sulfat	Phosphat
Steigung	0,749	0,987	0,988	1,010	1,021	1,029	1,027	1,033
Vertrauensintervall (95;3)	0,062	0,010	0,014	0,020	0,032	0,074	0,066	0,052

Nowak untersuchte oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher unterschiedlicher Kapazität auf diese Abhängigkeit[81]. Durch die Herstellung unterschiedlicher Kapazitäten eines Anionenaustauschers konnte die Abhängigkeit des Retentionsmodells für diesen Typ Anionenaustauscher bestätigt werden. Das entspricht einer Variation der mikroskopischen Anionenaustauschkapazität, resultierend in einer dementsprechenden makroskopischen Anionenaustauschkapazität. Zur weiteren Untersuchung wurden Anionenaustauscher durch Mischen eines hochkapazitiven Anionenaustauschers mit unfunktionalisierten Trägermaterials hergestellt und auf die Abhängigkeit des Retentionsverhalten untersucht. Die erhaltenen Werte der Geradensteigungen sind in Tabelle 8.25 aufgeführt. Bei dieser Untersuchung korreliert die makroskopische nicht mit der mikroskopischen Anionenaustauschkapazität.

Bei den von *Holland* untersuchten Anionenaustauschern handelte es sich um pelliculare Anionenaustauscher[116]. Die Untersuchungen wurden durch die Durchführung zweier Experimente bestätigt. Bei beiden wurde die makroskopische Anionenaustauschkapazität durch die Belegung eines Trägermaterials mit funktionalisierten Latexpartikeln variiert. Dies entspricht der Durchführung von *Nowak* durch Mischen verschieden oberflächenfunktionalisierter Trägermaterialien: Die mikroskopische Kapazität bleibt konstant, während die makroskopische Austauschkapazität variiert. Die so erhaltenen Daten sind in Tabelle 8.26 aufgeführt und entsprechen denen von *Nowak*, obwohl es sich hierbei um unterschiedliche Typen Anionenaustauscher handelt.

Tabelle 8.26: Steigung der Regressionsgeraden bei doppellogarithmischer Auftragung von k' gegen Q mit den Achsenabschnitten. Pelliculare Phase auf Basis von Latexpartikeln, Anionenaustauschkapazitäten von 55–158 μequiv , Eluent: 7,5 mmol L^{-1} Natriumcarbonat[116].

Anion	Fluorid	Bromat	Chlorid	Nitrit	Bromid	Nitrat	Phosphat	Sulfat
Steigung	2,18	0,94	0,98	0,92	0,87	0,82	1,25	1,05
Achsenabschnitt	-4,91	-1,29	-1,26	-0,97	-0,37	-0,19	-1,12	-0,53

Divalente Anionen sollten annähernd die doppelte Geradensteigung im Gegensatz zu den monovalenten Anionen aufweisen, zumindest nach der Betrachtung des Retentionsmodells. Dies ist aber in Bezug auf divalente Anionen hier nicht gültig. Auch für Fluorid können die Zahlenwerte nicht übernommen werden, da Fluorid zu wenig Retention auf diesen Anionenaustauschern erfährt, als dass die Abhängigkeit des Retentionsfaktors groß genug wäre, um Fluorid mit einzubeziehen. Ebenfalls sind Bromid und Nitrat auszunehmen, da diese, wie in den Kapiteln zuvor schon erwähnt, einen besonderen Einfluss der Trennung durch die unterschiedliche Hydrophilie der Anionenaustauscherfunktion bei Einsatz von VBCEDMA erfahren.

Phosphat und Sulfat sollten durch die doppelt so große Ladung annähernd auch eine doppelt so große Steigung der linearen Ausgleichsgeraden aufweisen. Beobachtet wird allerdings, dass die divalenten Anionen nur die Steigung der monovalenten Anionen aufweisen. Sulfat scheint sogar eine geringfügig geringere Steigung aufzuweisen.

Die Untersuchung der Abhängigkeit des Retentionsfaktors k' gegen die Anionenaustauschkapazität lässt Rückschlüsse auf Q zu. Dennoch ist zu beachten, dass es sich bei Q nur in Ausnahmefällen um die makroskopische Kapazität eines Anionenaustauschers handelt. Viel häufiger ist es von Vorteil, die mikroskopische Kapazität zu betrachten. In den oben genannten Fällen, aber auch in Bezug auf die EVOII-Anionenaustauscher wurde diese nicht variiert. Die mikroskopische Kapazität beschreibt die Konzentration der Anionenaustauscherfunktionen pro Volumen, das infinitesimal klein ist. Zur theoretischen Betrachtung von Anionenaustauschern ist das betrachtete Volumen im Bereich der Ionenradien der Analyten und Anionenaustauscherfunktionen. Sofern die mikroskopische Kapazität identisch mit der makroskopischen Kapazität ist, folgt das Retentionsmodell der Annahme aus Gleichung 8.2 auf Seite 154. Dies ist aber im Falle der Mischexperimente, der pellikularen Anionenaustauscher und auch der EVOII-Anionenaustauscher nicht gegeben. Durch die Mischexperimente bleibt die mikroskopische Kapazität der funktionalisierten Partikel konstant, während sich nur das makroskopische Volumen, somit auch die makroskopische Kapazität ändert, die experimentell titrimetrisch bestimmt werden kann. Im Falle pellikularer Latexpartikel handelt es sich analog zu den Arbeiten von *Nowak* um Mischexperimente, nur das hier kleinere Latexpartikel mit unfunktionalisierte Trägermaterialien betrachtet werden. Somit wird auch bei dieser Arbeit nur die makroskopische Kapazität variiert, während die mikroskopische erhalten bleibt. Demnach kann keine unterschiedliche Abhängigkeit des Retentionsfaktors zwischen mono- und divalenten Anionen erhalten werden.

EVOII-Anionenaustauscher zeigen ebenfalls keinen Unterschied zwischen mono- und divalenten Anionen für unterschiedliche makroskopische Kapazitäten. Dies ist dadurch begründet, dass die mikroskopische Kapazität dieser Materialien sehr gering ist. Zwar ändert sich die mikroskopische Kapazität durch die synthetische Erhöhung der makroskopischen Anionenaustauschkapazität bei diesen Phasen, allerdings nicht innerhalb eines mikroskopischen Volumens. Dies ist bedingt durch die Synthese. Bei der Synthese handelt es sich im Gegensatz zu herkömmlichen Funktionalisierungsverfahren um eine regioselektive Addition einer ionischen Funktionalität. Die ionische Funktionalität bedingt, dass die eingeführten Funktionalitäten, auch Ionomere genannt, einer elektrostatischen Abstoßung unterworfen sind. Die elektrostatische Interaktion ist von größerer Reichweite als das betrachtete Volumen der mikroskopischen Kapazität. Somit kommt es innerhalb des untersuchten Kapazitätsbereiches nicht zu einer Abweichung von der linearen Abhängigkeit. Sofern es möglich wäre, noch höhere Kapazitäten auf dem Trägermaterial zu etablieren, würde es zu einer Abweichung des gleichartigen Verhaltens mono- und divalenter Anionen kommen, sobald mehr als nur eine Anionenaustauscherfunktion innerhalb des Volumens zur Bestimmung der mikroskopischen Kapazität vorhanden wäre.

Die Retentionseigenschaften der EVOII-Anionenaustauscher lassen sich durch die Variation der makroskopischen Kapazität nicht variieren. Die zu betrachtende Größe ist die mikroskopische Anionenaustauschkapazität, die durch die Beschränkungen der regioselektiven Addition nicht beeinflusst werden konnte. Dadurch lässt sich mit durch Variation der makroskopischen Kapazität die Retentionsleistung dieser Anionenaustauscher einstellen, gleichzeitig kommt es aber nicht zu ungewollten Selektivitätsänderungen.

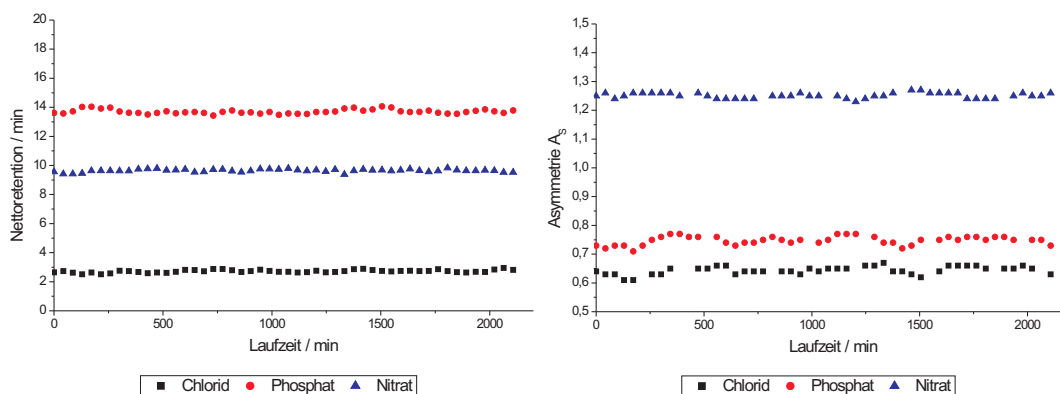


Abbildung 8.38: Untersuchung der Langzeitstabilität eines durch die EVOII-Methode funktionalisierten Anionenaustauschers DS32-3DEMA. Untersuchte Analyten sind Chlorid, Nitrat und Phosphat. Ein anionenchromatographischer Lauf entspricht einem 43-minütigen Zyklus, das heißt 40 Minuten Messzeit und 180 Sekunden zwischen den Messungen zur Rekonditionierung. Untersuchte chromatographische Parameter sind Retentionszeit und Asymmetrie.

Langzeitstabilität

Die Langzeitstabilität eines Anionenaustauschers ist entscheidend für den Einsatz in der Anionenchromatographie. Eine kommerzielle Säule zur Analyse anorganischer Anionen muss etwa 1000 bis 1500 Injektionen überstehen. Ansonsten lohnt sich die Anschaffung eines solchen Anionenaustauschers nur für spezielle Anwendungen. Bei den EVOII-funktionalisierten Anionenaustauschern handelt es sich um eine völlige Neuentwicklung. Bisher wurde nie ein Verfahren eingesetzt, das tensidartige Strukturen auf der Oberfläche eines Anionenaustauschers kovalent bindet. Daher sind keine Vergleichsdaten für einen solchen Anionenaustauscher verfügbar und die Untersuchung der Langzeitstabilität von großem Interesse.

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität kam der Anionenaustauscher DS32-3DEMA zum Einsatz. Durch diesen wurde wiederholt ein Anionenstandard aus Chlorid, Sulfat und Nitrat getrennt. Die Auswahl der Anionen richtete sich nach dem Umstand, dass ein Vertreter für die monovalenten, einer für die leicht polarisierbaren und einer für die divalenten Anionen zur Verfügung stand. Die Messung dieses Standards wurde 50-fach mit einer Laufzeit von 40 Minuten wiederholt. Die Gesamtdauer dieser Untersuchung entspricht etwa 150 Injektionen, sofern die Retentionszeit des Anions Sulfat die Laufzeit bestimmt, das in den meisten Analysen als letztes eluiert. Die verwendeten chromatographischen Parameter entsprechen den in diesem Kapitel beschriebenen. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 8.38 gezeigt.

Zur Untersuchung wurde die Retentionszeit und die Asymmetrie zu Grunde gelegt. Durch die Abhängigkeit der Retentionszeit erhält man Aufschluss über die vorhandene oder verbleibende Anionenaustauschkapazität, während die Asymmetrie, gerade bei leicht polarisierbaren Anionen wie Nitrat, Aufschluss über Inhomogenitäten innerhalb der Ladungsverteilung gibt. Die Messungen zeigen keinerlei Abhängigkeit der untersuchten Parameter von der Laufzeit der Säule. Damit wird weder Anionenaustauschkapazität abgebaut, noch verändert sich die Homogenität der Ladungsverteilung. Die kovalenten Bindungen der Ionomere überstehen die chromatographischen Bedingungen unbeschadet. Auch kann der Verdacht nicht bestätigt werden, dass eine gewisse Anzahl der Anionenaustauscherfunktionen nur durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen auf der Oberfläche fixiert ist. Dies würde einen raschen Abfall der Anionenaustauschkapazität mit sich bringen, wie es für mit SDS belegte Anionenaustauscher bekannt ist. Nach einer Laufzeit von über 2200 Minuten kann davon ausgegangen werden, dass sich selbst bei wesentlich höheren Laufzeiten keine Degradation der Effizienz des Anionenaustauschers mehr zeigt. Dieser wäre ansatzweise auch schon nach der hier erzielten Laufzeit zu erkennen.

Die in diesem Kapitel vorgestellten EVOII-funktionalisierten Anionenaustauscher auf Basis von Ionomeren neigen nicht zum Abbau der Anionenaustauschkapazität. Die kovalente Bindung ist unter chromatographi-

schen Bedingungen stabil. Dadurch eignet sich die Methode der EVOII-Funktionalisierung zur Herstellung von Anionenaustauschern für den Einsatz in der Ionenchromatographie.

8.3 EVOIII-Methode - Funktionalisierung von Trägermaterialien durch anionische Ionomere

Die EVOIII-Methode zur Beschichtung von Trägermaterialien stellt eine Erweiterung der vorgestellten EVOII-Methode dar. Die EVOII-Methode zur Funktionalisierung von Trägermaterial zeigte eine synthetisch einfache, aber auch sehr spezifische Möglichkeit auf, Trägermaterialien regioselektiv zu funktionalisieren.

Konventionelle Verfahren wurden in der Vergangenheit immer weiterentwickelt und führen gegenwärtig zu Hochleistungstrennphasen für den Einsatz in der Anionenchromatographie. Neben verschiedenen Morphologien der Anionenaustauscher, beispielsweise pellikularen, agglomerierten oder oberflächenfunktionalisierten stationären Phasen, zeigen sich vor allem Unterschiede in der chemischen Funktionalisierung dieser Phasen. Oberflächenfunktionalisierte stationäre Phasen zum Einsatz in der suppressierten Anionenchromatographie haben sich in der Vergangenheit nicht durch hohe Effizienz ausgezeichnet. Sie wurden hauptsächlich in den Bereichen eingesetzt, wo andere stationäre Phasen keine Trennung zeigen oder speziell dort, wo hohe Anionenaustauschkapazitäten vonnöten sind. Diese stationären Phasen werden meistens durch quantitative Umsetzungen chemisch hochreaktiver Funktalisierungsreagenzien umgesetzt, wobei das Trägermaterial als Ganzes der Umsetzung unterliegt. Dies führt zu Inhomogenitäten der Funktionalisierung, resultierend in unterschiedlichen Hydratationen der Austauscherfunktionen, und durch die chemisch und mechanisch hohe Belastung bei der Umsetzung zu Brüchen des Trägermaterials. Dies bedingt, dass diese Phasen geringe Effizienzen zeigen.

Durch chemisch selektivere Funktionalisierung, wie eine Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation oder Pfropf-(Co-)Polymerisation, konnten Anionenaustauscher erhalten werden, die trotz identischen Grundmaterials eine weitaus höhere Effizienz aufweisen. Dies ist im Kapitel 8.2.1 auf Seite 122 ausführlich erläutert. Die höhere Effizienz konnte dabei auf Grund der Regioselektivität erreicht werden. Das Trägermaterial spielt nur eine untergeordnete Rolle. Die Regioselektivität bedingt dabei eine geringere Anionenaustauschkapazität, was zu dem damaligen Zeitpunkt als Nachteil angesehen wurde. Allerdings konnte durch die Weiterentwicklung der Suppressortechnik gezeigt werden, dass die mit diesen Phasen erreichbaren Kapazitäten innerhalb der benötigten Grenzen der suppressierten Anionenchromatographie liegen. Die Regioselektivität bedingt dabei, dass nicht mehr die zur Verfügung stehende Oberfläche, bestehend aus Kugeloberfläche, sowie Makro-, Meso- und Mikroporen, sondern nur noch die Kugeloberfläche und gegebenenfalls die Makroporen funktionalisiert werden. Dies resultiert in einer verringerten Kapazität, aber auch in einem verbesserten Massentransfer. Eine Unzulänglichkeit blieb aber erhalten und wurde erst mit der IonPac AS14A teilweise beseitigt. Die Asymmetrie der Signale wird bedingt durch unterschiedliche Anionenaustauschwechselwirkungsbedingungen. Diese werden durch unterschiedliche Hydratationen der Anionenaustauscherfunktionen hervorgerufen. Da bei oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschern der Anionenaustausch sehr nah an einer unpolaren Oberfläche stattfindet, korreliert der Abstand einer jeden Anionenaustauschfunktion von der Oberfläche des Trägermaterials mit der Hydratation der Anionenaustauschfunktion. Daraus ergeben sich zwei Möglichkeiten für eine unterschiedliche Hydratation. Bei Ersterer befindet sich eine Anionenaustauscherfunktion innerhalb einer Pore, sodass durch die Krümmung der Oberfläche oder die Umgebung innerhalb einer Pore die Hydratation nicht gleichmäßig ausgebildet werden kann. Zweitere trifft nur in den Fällen zu, in denen als Funktionalisierung Anionenaustauscherketten verwendet wurden. Dies ist bei der Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation der IonPac AS14A der Fall. Dadurch ist die Hydratation der Anionenaustauscherfunktion von dem jeweiligen Kettennachbarn abhängig sowie dem Abstand von der Oberfläche des Trägermaterials. Aus Ersterem resultieren durch die statistische Vielzahl unterschiedlicher Hydratationen Signalsymmetrien, die einen Tailing-Effekt aufweisen. Besonders polarisierbare Anionen, wie Nitrat und Bromid, zeigen diesen Effekt sehr deutlich. Bei der zweiten Möglichkeit werden ebenfalls keine gaußförmigen Signalsymmetrien erwartet, allerdings sind die Unterschiede in der Hydratation nicht statistisch, sondern diskret. Dadurch zeigen die Signalformen Überlagerungen mit Dreieckssignalen an der Basis[162].

Diese Unzulänglichkeit konnte bislang nicht vollständig beseitigt werden. Bei der Entwicklung der IonPac AS14A wurde versucht, die unterschiedliche Hydratation der Ketten durch die Copolymerisation von unterschiedlichen Monomeren anzugleichen. Dies war der Erfolg dieses Anionenaustauschers, da man dadurch die

8.3. EVOIII-METHODE - FUNKTIONALISIERUNG VON TRÄGERMATERIALIEN DURCH ANIONISCHE IONOMERE

Signalsymmetrien annähernd optimal gestalten konnte. Allerdings besitzt dieser Anionenaustauscher zwei gravierende Nachteile. Es ist nicht möglich, die Hydratation einer Monomerkette so präzise anzupassen, dass die Hydratation identisch ist, zu erkennen in den Signalformen dieses Typs, die immer noch geringfügige Abweichungen von einer idealen Gaußform aufweisen. Zudem bedingt dieses Verfahren einen erheblichen Syntheseaufwand, wobei jeder einzelne Syntheseschritt sehr präzise ausgeführt werden muss. Durch die Verwendung von kettenähnlichen Strukturen als Anionenaustauscherfunktion kann unter keinen Umständen eine gleichartige Hydratation entstehen. Die Verwendung kettenähnlicher Strukturen wurde in der Vergangenheit und in der Gegenwart als Notwendigkeit angesehen, genügend Anionenaustauschkapazität bereitzustellen. Daher ist an dieser Stelle keine weitere Entwicklung zu erwarten.

Durch die Entwicklung der EVOII-Methode (Kapitel 8.2 auf Seite 118) wurde eine Möglichkeit geschaffen, die Unzulänglichkeiten der oben gezeigten Entwicklung zu beseitigen. Die dabei verwendete Methode lehnt sich an die Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation an, stellt allerdings ein vollkommen neu entwickeltes Verfahren dar. Durch die Beibehaltung der Regioselektivität, teilweise auch durch die Optimierung dieser, wurden Anionenaustauscher erhalten, die ähnliche Eigenschaften wie die der IonPac AS14A zeigen. Zudem konnte durch Verzicht auf kettenähnliche Strukturen eine unterschiedliche Hydratation der Anionenaustauscherfunktionen vollkommen beseitigt werden. Trotzdem zeigen diese Anionenaustauscher einen möglichen Kapazitätsbereich, der von außerordentlicher Variabilität ist. Erreicht wurde dies durch die Umkehr der Syntheseschritte. Die EVOII-Methode bedient sich dabei Ionomerlösungen, die der konventionellen Funktionalisierung von Anionenaustauschern ähnelt. Durch Funktionalisierung eines Monomers werden Iomere enthalten, die tensidische Strukturen aufweisen. Diese können auf der Oberfläche eines Trägermaterials regioselektiv aufgebracht werden und zeigen trotz radikalischer Addition keine Kettenpropagation. Dadurch erhält man homogene Punktladungen, deren Hydratation nur vom Abstand zu der Oberfläche abhängt und die durch das verwendete Monomer vorgegeben ist. Synthetisch stellt die Methode der EVOII-Funktionalisierung eine sehr einfache Synthese dar. Allerdings ergaben sich synthetische Nachteile, ausdrücklichst keinerlei anionenaustauscherbedingte Probleme, die durch die Verwendung von Ionomerlösungen hervorgerufen wurden. Die Lösungen enthielten trotz quantitativer Umsetzungen noch Edukte und Verunreinigungen dieser, speziell den Inhibitor, die die radikalische Addition gehemmt verlaufen ließen.

Die EVOII-Methode zur Funktionalisierung der Oberfläche eines Trägermaterials stellt eine optimale Möglichkeit dar, Anionenaustauscher zum Einsatz in der Ionenchromatographie zu erhalten. Allerdings bedingen einige Sonderfälle der Synthese, dass Trends, die aus den synthetischen Daten erkennbar sind, eine andere Richtung aufweisen, als dies normalerweise der Fall ist. Aus den Erkenntnissen der Entwicklung der EVOII-Methode wurde die EVOIII-Methode entwickelt, die in diesem Kapitel dargestellt werden soll. Die Synthese ist analog zu der EVOII-Methode mit einem zusätzlichen Schritt, der Isolierung des Ionomers. Dies stellt eine weitere Verbesserung der Synthese dar, die die Reaktionsführung erheblich vereinfacht. Die sich daraus ergebenden Abhängigkeiten und die durch die EVOIII-Methode der Funktionalisierung der Oberfläche erhaltenen Anionenaustauscher sollen im Weiteren erläutert werden.

8.3.1 Definition	161
Reaktionsschema	162
8.3.2 Monomere zur Beschichtung	163
Diamine und Triamine als Iomere	164
Besonderheiten von polyaminischen Iomeren	166
8.3.3 Synthese und Charakterisierung	170
Beschichtung von konventionell sulfoniertem Trägermaterial	171
Autopolymerisation	173
Abhängigkeit der Radikalstarterkonzentration	175
Abhängigkeit der Ionomermenge	177
Einfluss des Lösungsmittels	179
Einfluss der Synthesetemperatur	181

Einfluss der Funktionalisierung der Ionomere auf die EVOIII-Funktionalisierung	183
8.3.4 Chromatographische Eigenschaften	187
Chromatographische Eigenschaften verschiedener Funktionalisierungen	188
Spezielle Selektivitäten von Polyaminen	193
Untersuchung zur Gültigkeit des Retentionsmodells	199
Ionische Eluentzusätze	201
Trennung organischer Anionen	205
Untersuchung der Temperaturabhängigkeit	208
Langzeitstabilität der EVOIII-Anionenaustauscher	211
Stand der Entwicklung zur Trennung anorganischer Anionen	213

8.3.1 Definition

Die EVOIII-Methode zur Funktionalisierung von Oberflächen zur Herstellung von Anionenaustauschern stellt eine Weiterentwicklung der EVOII-Methode dar, bei der ein Anionenaustauscher chemisch gleichen Typs erhalten wird. Die EVOIII- wie auch die EVOII-Methode basieren auf dem Prinzip der radikalischen Addition tensidartiger Strukturen. Die Reaktionsführung der Synthese der radikalischen Addition ist identisch. Die beiden Methoden unterscheiden sich maßgeblich in der Art der Synthese des Ionomers. Während die EVOII-Methode mit Ionomerlösungen arbeitet, werden innerhalb der EVOIII-Methode die Ionomere isoliert.

Da zur Synthese stabilisiertes Monomer zum Einsatz kommt, ist die Reaktionslösung mit Inhibitor verunreinigt. Während der Synthese des Ionomers ist dieser von Vorteil. Durch die Anwesenheit von Inhibitor wird die Autopolymerisation der Monomere unterbunden. Im Rahmen dieser Arbeit kamen nur präfunktionelle Monomere auf Basis von Styrol zum Einsatz, die sich mit Aminen durch nukleophile Reaktion umsetzen ließen. Im Speziellen ist dies das Vinylbenzylchlorid. Dieses wurde als stabilisiertes Reagenz unaufgereinigt umgesetzt. Es besitzt die Vorteile, dass es erstens wesentlich günstiger ist und zweitens der Inhibitor die nukleophile Substitution nicht beeinflusst. Da Synthesen von Ionomeren auch unter leicht erhöhten Synthesetemperaturen durchgeführt werden, wird durch den Inhibitor die Autopolymerisation vermieden. Die genannten Vorteile lassen den Einsatz stabilisierten Monomers vorteilhaft erscheinen. Aber auch die eingesetzten Reagenzien sind in der Ionomerlösung noch vorhanden. So wird im leichten Überschuss des Amins gearbeitet, um sicherzustellen, dass die Reaktion quantitativ verläuft und kein Monomer, das zum Kettenwachstum durch radikalische Polymerisation während der radikalischen Addition geeignet wäre, verbleibt. Zudem handelt es sich bei der EVOII-Funktionalisierung um eine Reaktion, an der mehrere Lösungsgleichgewichte vorhanden sind. Durch die Ionomerlösung und die darin enthaltenen Stoffe werden Lösungsgleichgewichte verschoben. Dadurch ist die erhaltene Anionenaustauschkapazität nicht nur von der eingesetzten Ionomermenge als Lösung abhängig, sondern auch von den durch die Lösung eingebrachten Nebenprodukte und Lösungsmittel. Diese bedingen, dass, wie im Kapitel 8.2.3 auf Seite 133 gezeigt, die Abhängigkeiten antiproportional sind. Der eingebrachte Inhibitor senkt zusätzlich die zur Reaktion benötigte stöchiometrische Radikalstarterkonzentration und ist während dieses Syntheseschrittes nicht erwünscht.

Daraus wird ersichtlich, dass es vorteilhaft ist, das Salz des Ionomers zu isolieren und von Edukten, Lösungsmitteln und Inhibitoren zu reinigen. Zudem sind Feststoffe, auch wenn diese über eine reaktive Doppelbindung verfügen, stabil zu lagern und einfach zu handhaben. Bei den meisten hier gezeigten Ionomeren kann das Ionomer durch Zugabe von Aceton im Überschuss als weißer, kristalliner Feststoff isoliert und anschließend mit organischen Lösungsmitteln gewaschen werden. Unter Vakuum von Lösungsmitteln befreit, erhält man das entsprechende Ionomer in reiner Form. Die Charakterisierung erfolgt über ^1H - und ^{13}C -NMR. Die Umsetzungsraten sind, wie zu erwarten, quantitativ.

Auf die Vorzüge aufgereinigter Ionomere soll in den folgenden Kapitel eingegangen werden. Die EVOIII-Methode zur Funktionalisierung von Oberflächen zur Herstellung von Anionenaustauschern zum Einsatz in der

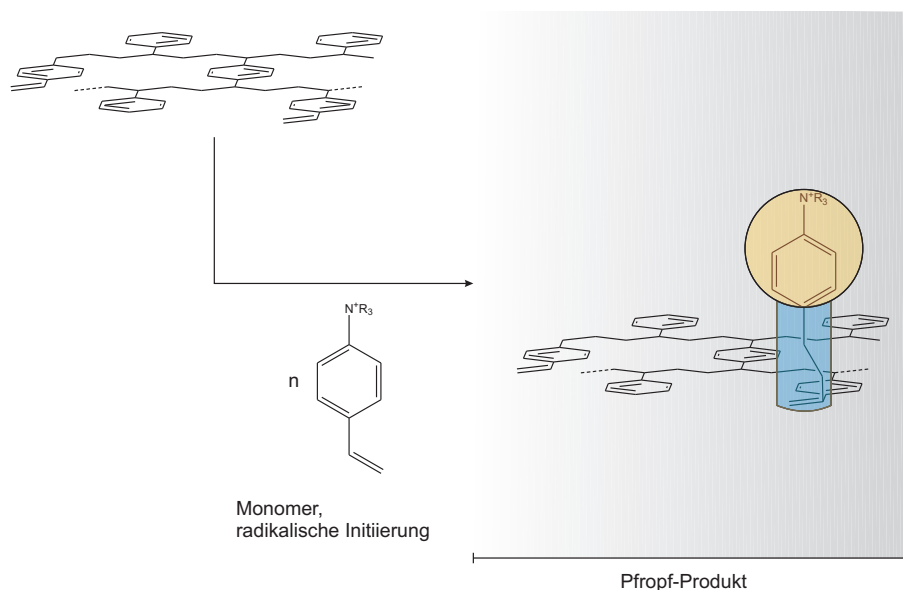


Abbildung 8.39: Reaktionsschema der radikalischen Addition der EVOIII-Methode tensidartiger Strukturen auf eine aromatische Oberfläche. Als Oberfläche dient ein Ausschnitt aus einem aromatischen Polymernetzwerk, als Tensid dient ein Ionomer, das als Funktionalität ein quartäres Amin trägt. Der tensidische Charakter des Pfropfreagenzes ist vor und nach der radikalischen Addition voll ausgebildet.

suppressierten Anionenchromatographie stellt eine Weiterentwicklung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten EVOII-Methode dar. Dadurch ist es möglich, die Synthese gezielter durchzuführen und zu optimieren. Die erhaltenen Typen von Anionenaustauschern sind für beide Methoden identisch.

Reaktionsschema

Die EVOIII-Methode basiert auf der radikalischen Addition tensidartiger Strukturen zur Generierung von Anionenaustauscherfunktionen. Die so etablierten Anionenaustauscher sind für die erhaltene Anionenaustauschkapazität verantwortlich. Tensidartige Strukturen bieten im Gegensatz zu unpolaren Monomerketten einen einzigartigen Vorteil. Dieser wird für die Reaktionsführung ausgenutzt und bedingt eine hohe Regioselektivität. Dadurch werden Anionenaustauscher erhalten, die konventionelle, oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher um ein Vielfaches in Effizienz und Signalsymmetrie übertreffen. Diese werden sowohl durch die EVOII-Methode als auch durch die EVOIII-Methode erhalten.

Das Reaktionsschema ist in Abbildung 8.39 gezeigt. Zum Einsatz kommen, im Gegensatz zu konventionellen Verfahren, Ionomere, die die Oberfläche eines Trägermaterials belegen. Die Belegung erfolgt durch die Phasengrenze zwischen unpolarem Trägermaterial und polarer, fluider Phase. Ionomere richten sich demnach ähnlich, wie Tenside auf der Oberfläche eines Trägermaterials aus, da sie über eine hydrophile und hydrophobe Struktureinheit verfügen. Dadurch, dass die hydrophobe Struktureinheit die Möglichkeit zu einer radikalischen Addition besitzt, kann diese kovalent auf dem Trägermaterial gebunden werden. Die radikalische Addition bedingt das Vorhandensein von Vinylgruppen, sowohl als Teil der Ionomere als auch als Struktureinheit des Trägermaterials. Dies ist bei Verwendung eines hochquervernetzten PS/DVB-Gerüsts gegeben. Dieses verfügt nicht nur über vinylische Gruppen am Ende einer jeden Monomerkette, sondern vor allem auch an den quervernetzenden Monomeren, die durch sterische oder chemische Gegebenheiten gehindert wurden, beide Doppelbindungen in die Polymerstruktur einzubinden. Ionomere besitzen bedingt durch deren Struktur in jedem Fall eine vinylische Gruppe. Somit kommt es zu einer radikalischen Addition dieser beiden Reaktionspartner an der Oberfläche.

Der Vorteil von Tensiden ist dennoch deren Struktur. Während man die radikalische Addition mit sämtlichen Monomeren bewältigen kann, die eine vinyliche Struktureinheit besitzen und sich in der Nähe der Oberfläche eines Trägermaterials aufhalten, können regioselektive Reaktionen mit einer für einen Anionenaustauscher vorteilhaften Regioselektivität nur durch tensidartige Strukturen erreicht werden. Während unpolare Monomere es vermögen, innerhalb des Trägermaterials und auf sämtlichen Oberflächen der Porenstrukturen und der Kugeloberfläche radikalisch zu addieren und dadurch zu einem verschlechterten Massentransfer und einer inhomogenen Hydratisierung beitragen, etablieren sich tensidartige Anionenaustauscherfunktionen üblicherweise regioselektiv. Ionomere können durch die hohe Polarität nicht in das Trägermaterial eindringen und auch die Eindringtiefe in die Porenstruktur ist limitiert. Dadurch steht Ionomeren nur die Oberfläche zur Verfügung, die günstig für einen Massentransfer ist. Diese betrifft die Kugeloberfläche und die Makroporen, die für mikroskopische Verhältnisse eines Ionenaustauschs keine Porenstruktur darstellen. Ionomere zeigen einen zusätzlichen Effekt, der sich ebenfalls in einer erhöhten Regioselektivität auswirkt. Dieser betrifft die intermolekulare elektrostatische Abstoßung. Ionomere verfügen über eine Ladung, die durch die quartäre Ammoniumgruppe innerhalb der Struktur vorgegeben wird. Dadurch werden Oberflächen erstens nur so weit belegt, wie es die elektrostatische Abstoßung zulässt, und zweitens erhält dadurch die Hydratation der Anionenaustauscherfunktion eine identische Umgebung für den Anionenaustausch. Dies bedingt die hohe Effizienz und die gute Signalsymmetrie in der Anionenchromatographie.

Die Belegung der Oberfläche des Trägermaterials hängt maßgeblich davon ab, wie hoch die Wechselwirkung des Tensids mit der Oberfläche ist. Ein Tensid zeigt eine starke Abhängigkeit der Belegung zu der Polarität der beteiligten Phasen. Die Polarität des Trägermaterials ist konstant, die der fluiden Phase ändert sich durch die beteiligten Reagenzien. Es handelt sich hierbei um eine wässrige, ethanolische Phase. Durch Erhöhung des Ethanolanteils verringert sich die Polarität der fluiden Phase und somit auch die Belegung. Zusätzlich ist das Ethanol an einem Lösungsgleichgewicht des Ethanol mit dem Trägermaterial beteiligt. Dieses löst sich innerhalb des Trägermaterials. Weitere Effekte sind die Stabilisierung des überflüssigen Amins in der fluiden Phase, an der die Tenside beteiligt sind sowie der Inhibitor, der innerhalb des Reaktionszeitraumes die radikalische Addition unterdrückt. Auf diese Effekte soll in den einzelnen folgenden Kapiteln eingegangen werden.

8.3.2 Monomere zur Beschichtung

Zur Herstellung von Anionenaustauschern durch Funktionalisierung nach der EVOIII-Methode kommen unterschiedliche Ionomere zum Einsatz. Diese unterscheiden sich nicht nur in der Polarität, sondern auch in der Struktur. Für die EVOIII-Methode kommen unter anderem die für die EVOII-Methode verwendeten Ionomere zum Einsatz. Zusätzlich finden weitere Ionomere Verwendung, die die chromatographische Trennung beeinflussen.

Die Synthese der Ionomere ist in Kapitel 12.6.1 auf Seite 335 gezeigt. Die Charakterisierung erfolgte über ^1H - und ^{13}C -NMR. Die Umsetzung aller Ionomere ist quantitativ. Die Ionomere lassen sich in zwei Klassen einteilen. Zum einen die klassischen Ionomere, die in der Funktionalisierung von konventionellen Anionenaustauschern eine wichtige Rolle spielen und zum anderen neuartige, polyaminische Ionomere, deren Trennverhalten hier erstmals untersucht wurde. Alle im Rahmen dieser Arbeit isolierten Ionomere sind in Tabelle 8.27 aufgeführt.

Zu den klassischen Ionomeren zählen solche, die sich aus den tertiären Aminen ableiten, die als Typ I und Typ II Anionenaustauscherfunktionen bekannt sind. Als Funktionalisierung dient ein tertiäres Amin, das durch die unterschiedliche Anzahl von substituierter Ethoxygruppen unterschieden werden kann. Zur Auswahl stehen hier, wie bei der EVOII-Methode, die Amine EDMA, DMEA und DEMA. TEA konnte nicht isoliert werden, da die Umsetzungsbedingungen dies nicht zuließen. Die Erhöhung der Temperatur ist auch bei dieser Methode nicht ratsam. Somit konnten nur FSEDMA, FSDMEA und FSDMA erhalten werden. Die erhaltenen Ionomere unterscheiden sich in der Polarität der quartären Ammoniumgruppe. FSEDMA mit reinen Alkylsubstituenten stellt dabei das Ionomer mit dem unpolarsten Charakter dar. Durch die erhaltene Selektivität werden divalente Anionen wie Phosphat und Sulfat stärker als leicht polarisierbaren Anionen wie Bromid und Nitrat retardiert.

Tabelle 8.27: Monomere zur Beschichtung durch die EVOIII-Methode. Gezeigt sind Daten und Funktionalisierungen der einzelnen isolierten Ionomere sowie einige polyaminische Ionomere. Die Synthese der Ionomere ist in Kapitel 12.6.1 auf Seite 335 erläutert.

ident	Funktionalisierung	Monomer	Molekulargewicht M / g mol ⁻¹	Ladungen <i>n</i>	Vinyleinheiten <i>m</i>	Polarität
FSEDMA	EDMA	VBC	211,7	1	1	Gering
FSDMEA	DMEA	VBC	241,8	1	1	Hoch
FSDEMA	DEMA	VBC	271,8	1	1	Hoch
FSTMPDA	TMPDA	VBC	435,5	2	2	Gering
FSPMDTA	PMDTA	VBC	478,2	2	2	Gering
FSTMEDA	TMEDA	VBC	421,5	2	2	Mittel

Zudem bedingt der unpolare Charakter dieses Ionomers, dass die Regioselektivität während der Synthese weniger ausgeprägt ist als bei anderen Ionomeren. Dies äußert sich in einer schlechteren Signalsymmetrie. Unter den Bedingungen der EVOIII-Methode konnte allerdings gezeigt werden, dass der Effekt unterdrückt werden kann. FSDMEA und FSDEMA sind deutlich polarer und die sie umgebende Hydrathülle lässt eine verstärkte Wechselwirkung mit divalenten Anionen zu, sodass von FSEDMA bis FSDEMA die divalenten Anionen eine immer stärkere Retention erfahren.

Ein weiteres Charakteristikum dieser Klasse von Ionomeren ist, dass diese Ionomere nur aus je einer Einheit Amin und Monomer bestehen. Somit können mit diesen Ionomeren nach dem Reaktionsmechanismus aus Abbildung 8.39 auf Seite 162 nur Punktladungen entstehen. Die Hydratation ist damit für alle entstehenden Anionenaustauscherfunktionalitäten definiert und durch das Monomer als Abstandshalter vorgegeben.

Ein Ionomer, das nur aus je einer Einheit Amin und Monomer aufgebaut ist, besitzt den Vorteil, dass es durch die gehinderte Kettenpropagation immer nur als monomere Einheit auf der Oberfläche eines Trägermaterials gebunden wird. Es kommt zu keinerlei Kettenwachstum und die Hydrathülle ist somit immer korreliert aus dem durch das Monomer vorgegebenen Abstand zur unpolaren Oberfläche und der Polarität der Anionenaustauscherfunktion. Dies stellt den Vorteil gegenüber konventioneller Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation dar.

Im Gegensatz zu dieser Klasse besitzen FSTMEDA, FSTMDTA und FSPMDTA andere Eigenschaften. Diese Klasse ist aus mehreren Einheiten Amin und Monomer aufgebaut. Dadurch ergeben sich dieselben Nachteile, wie in der konventionellen Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation. Auf diese Klasse soll im folgenden Kapitel gesondert eingegangen werden, da sich hier die Möglichkeit eröffnet, die Probleme der Hydratation zu erläutern und spezielle Selektivitätseffekte zu erklären.

Die EVOIII-Methode eignet sich prinzipiell zur Umsetzung aller Ionomere, die sich aus den jeweiligen Aminen ableiten lassen. Allerdings kann unter den herrschenden Bedingungen das Ionomer des TEAs nicht erhalten werden. Zusätzlich kommen hier noch Amine zum Einsatz, die als Anionenaustauscherfunktionen im Rahmen dieser Arbeit erstmals untersucht werden. Alle isolierten und in Tabelle 8.27 aufgeführten Ionomere wurden zur Funktionalisierung von Anionenaustauschern eingesetzt. Dennoch ist ihre Anwendung nicht auf die EVOIII-Methode beschränkt und könnte mit Hilfe der EVOII-Methode ebenfalls realisiert werden.

Diamine und Triamine als Ionomere

Die EVOIII-Methode eignet sich nicht nur zur Umsetzung von Ionomeren, die aus je einer Einheit Monomer und Amin bestehen, sondern für alle Ionomere, die folgende Eigenschaften aufweisen: Die für diese Umsetzung geeigneten Ionomere besitzen mindestens eine vinyliche Gruppe zur radikalischen Addition, mindestens eine für den Anionenaustausch geeignete Funktionalität und eine ausgebildete tensidische Struktur.

Als weitere Klasse, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, kommen Di- und Triamine zum Einsatz. Diese wurden für kommerzielle Anionenaustauscher bisher nicht verwendet. Begründet ist dies in der Reaktionsführung. Konventionelle Anionenaustauscher werden in einem oder mehreren vorangehenden Schritten präfunktionalisiert. Dies geschieht vornehmlich durch Einführung einer Chlormethylgruppe, die zur weiteren Modifikation benötigt wird. Durch Umsetzung dieser Chlormethylgruppe mit einem tertiären Amin wird eine quartäre Ammoniumgruppe erhalten. Der Gesamtumsatzungsgrad bestimmt die erhaltene Anionenaustauschkapazität. Dies entspricht der Vorgehensweise für alle kommerziellen Anionenaustauscher. Erst die Entwicklung der EVOII-Methode im Rahmen dieser Arbeit bedingt, dass die Funktionalisierung vor der eigentlichen Präfunktionalisierung stattfindet. Dies verbietet auch den Einsatz von Di- und Triaminen. Zur Umsetzung dieser Amine nach konventionellen Methoden würde die Funktionalisierung durch ein Diamin zu einer quartären Ammoniumgruppe führen. Das Diamin wäre somit an einem terminalen Ende umgesetzt. Als Substituenten würde es, im Gegensatz zu den sonst üblichen Aminen, einen Alkylsubstituenten mit tertiärem Amin enthalten. Um dieses ebenfalls in eine quartäre Ammoniumgruppe zu überführen, würde sich eine weitere Funktionalisierung anschließen. Die Funktionalisierung würde allerdings ähnliche Probleme mit sich bringen wie die konventionelle Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation. Um eine gleichartige Hydratation zu gewährleisten, müsste die Funktionalisierungsagenz so gewählt sein, dass die Hydratation der neu entstandenen quartären Ammoniumgruppe identisch mit der bereits vorhandenen ist. In einigen Fällen kann dies sogar durch die Synthese annähernd erreicht werden. Bei oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschern, die die quartäre Ammoniumgruppe über einen langen Alkylspacer realisiert haben, könnte das tertiäre Amin eine relativ ähnliche Hydratation bei Quartärnisierung mit einem entsprechenden Halogenalkan erzielt werden. Dies könnte vor der eigentlichen Funktionalisierung stattfinden oder sich einer Funktionalisierung anschließen. Dennoch ist diese Möglichkeit in der Vergangenheit nicht untersucht worden, da die Synthese, unabhängig von der Problemlösung, einen zweiten Funktionalisierungsschritt benötigt.

Die EVOIII-Methode bietet eine einfache Möglichkeit an, diese Ionomere zu erhalten. Die Umsetzung erfolgt bei Diaminen im Überschuss des jeweiligenamins oder im Überschuss des Monomers. Beide Reaktionsmöglichkeiten führen zu einem einheitlichen Produkt, das sich anschließend durch Ausfällen durch Aceton von den überflüssigen Edukten abtrennen lässt. Auch hier werden weiße, kristalline Salze erhalten. Bei Diaminen stellt sich die jedoch die Frage noch nicht, wie stark der Substitutionsgrad sein soll. Der chromatographische Unterschied zwischen einem unpolaren Amin und einem einfach substituierten Diamin ist gering, sodass dies die anfallenden Kosten für die erheblich teureren Diamine nicht rechtfertigt. Somit wird die Reaktionsführung bei Diaminen im Rahmen dieser Arbeit so gewählt, dass vollständig substituierte Diamine erhalten werden[171].

FSTMEDA und FSTMDTA sind Beispiele für Diamine, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Diese sind in Abbildung 8.40 auf der nächsten Seite gezeigt. Die beiden Diamine unterscheiden sich nur in der Kettenlänge zwischen den beiden quartären Ammoniumgruppen. Aus Gründen der Elektroselektivität gegenüber Sulfat sind beide Amine interessant. Der Effekt soll in den folgenden Kapiteln weiter erläutert werden. Eine weitere Möglichkeit zur Generierung neuer Anionenaustauscherfunktionen stellen Triamine dar. Es existieren unzählige Amine, die sich zur Erzeugung von neuen Anionenaustauscherfunktionen heranziehen lassen. Dennoch soll die hier gezeigte Untersuchung nur ein Beispiel für eine polyaminische Austauschergruppe geben. FSPMDTA ist ein Triamin, welches über C2-Ketten zwischen den tertiären Aminen verfügt. Die Substituenten sind meist Methylgruppen, dies gilt für Triamine und Diamine gleichermaßen. Bei Triaminen bestimmt der Umsatzungsgrad die Anionenaustauschkapazität des später erhaltenen Anionenaustauschers im erheblichen Maße. Ein etabliertes Ionomer kann abhängig vom Substitutionsgrad eine, zwei oder drei Anionenaustauscherfunktionen bereitstellen.

FSPMDTA verhält sich bei einfacher Substitution in etwa wie FSEDMA ähnlicher Polarität. Demnach sind hier keine Unterschiede im Retentionsverhalten zu erwarten. Schon durch eine einfache Substitution sind zwei unterschiedliche Produkte erhältlich. Durch zweifache Substitution werden ebenfalls chemisch nicht mehr identische Ionomere erhalten. Es entstehen zwei unterschiedliche Substanzen, je nachdem, ob die beiden terminalen tertiären Amine oder ein terminales und das im Zentrum liegende Amin umgesetzt werden. Durch dreifache Substitution wird ein vollständig substituiertes Produkt erhalten. Inklusive dem nicht funktionalisierten Amin sind somit sechs verschiedene Spezies innerhalb einer Reaktionsführung möglich, wobei das nicht substituierte

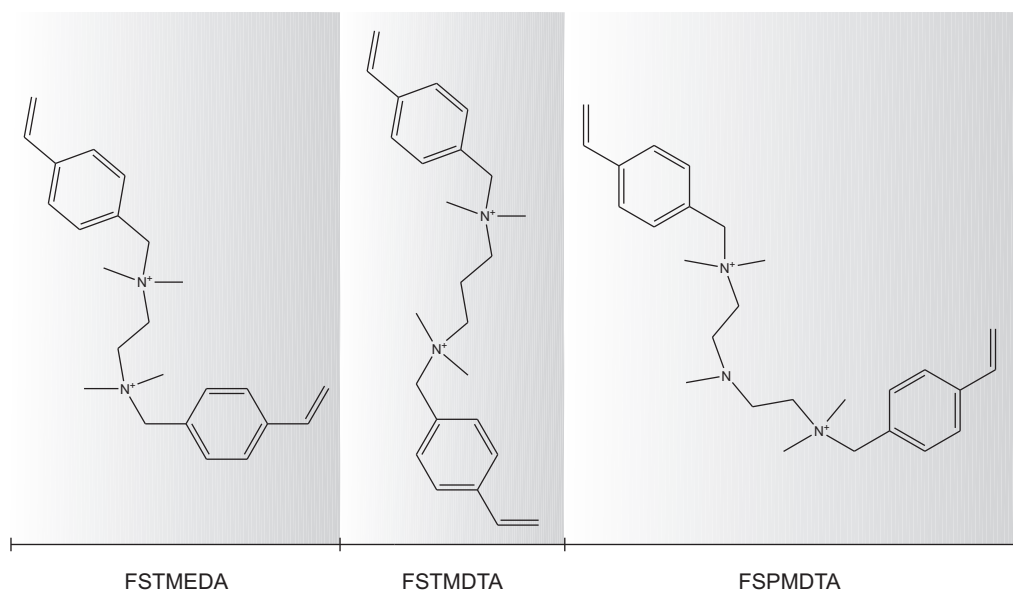


Abbildung 8.40: Neue funktionelle Gruppen in der Anionenchromatographie. Polyfunktionelle Gruppen mit zur Pfropfpolymerisation geeigneten aromatischen Systemen als Alkylsubstituenten. Verwendete Amine sind TMEDA, TMPDA und PMDTA, wobei jeweils nur die terminalen Amine Monomere als Substituenten tragen.

Amin andere chemische Eigenschaften aufweist als die daraus entstandenen Salze und somit einfach abzutrennen ist. Durch die Wahl der Reaktionsbedingungen kann das gezeigte FSPMDTA isoliert werden. Dieses besitzt eine C_2 -Symmetrie und kann über ^1H - und ^{13}C -NMR eindeutig charakterisiert werden. FSPMDTA verhält sich chromatographisch erwartungsgemäß wie ein Diamin mit zwei quartären Ammoniumgruppen, die durch den C5-Abstand keine Elektroselektivität gegenüber Sulfat aufweisen.

Die EVOIII-Methode ist in der Lage, jegliche Ionomere auf der Oberfläche eines Trägermaterials zu etablieren, sofern bestimmte Anforderungen erfüllt sind. Der Einsatz von Diaminen und Triaminen bedeutet keinen zusätzlichen Syntheseschritt wie bei konventionellen Funktionalisierungen von Anionenaustauschern. Dennoch gestaltet sich die Synthese und Charakterisierung mit steigender Anzahl tertiärer Amine innerhalb eines Moleküls durch die steigende Anzahl möglicher Produkte immer schwieriger, sodass im Rahmen dieser Arbeit nur drei Vertreter dieser Klasse zum Einsatz kamen.

Besonderheiten von polyaminischen Ionomeren

Die EVOIII-Methode lässt eine einfache Synthese und die Umsetzung von verschiedensten Ionomeren zu. Dennoch ist die Klasse polyfunktioneller Ionomere hochinteressant, obwohl diese theoretisch auch über andere Funktionalisierungsmethoden zugänglich sind. Die EVOIII-Methode verfügt aber über einen immanenten Vorteil des Einsatzes polyfunktioneller Gruppen. Diese können, im Gegensatz zu den üblichen, konventionellen Herstellungsverfahren, eindeutig vor der Synthese charakterisiert werden, was für alle konventionellen Verfahren nicht möglich ist, da dort die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche etabliert sind und die Charakterisierung eines Trägermaterials über die gängigsten Methoden der organischen Chemie nicht möglich ist. Zusätzlich ergeben sich aus dem Einsatz von polyaminischen Verbindungen, auch nach der Synthese der jeweiligen Ionomere, interessante Forschungsvorhaben und theoretische Betrachtungen. Diese sollen in diesem Kapitel weiter erläutert werden.

TMDTA verhält sich aber analog zu allen Diaminen, die sich durch eine flexible Kettenstruktur zwischen den quartären Ammoniumgruppen auszeichnen. Das Ionomer besitzt zwei quartäre Ammoniumgruppen, die über

eine flexible Alkylkette miteinander verbunden sind, sowie über terminale, aromatische Vinylgruppen. Somit besitzt dieses Ionomer eine C_{∞} -Symmetrie entlang der Kette, der z -Achse. Die Symmetrie einer funktionellen Gruppe kann zur Klasseneinteilung herangezogen werden. Typische Vertreter der Ionomere, wie FSEDMA, FSDMEA und FSDEMA, verfügen ebenfalls über diese Symmetrie. Diese Vertreter werden im weiteren Verlauf als klassische Ionomere bezeichnet. Allerdings handelt es sich bei dieser Klasse um solche Ionomere, die nur über eine einzelne Ladung verfügen und somit als Punktladung klassifiziert werden können. Vertreter der Diamine dürfen nicht als Punktladung betrachtet werden, unabhängig davon, wie klein der Abstand zwischen den Ladungen durch die Alkylkette ist. Daraus ergibt sich folgende Betrachtungsweise: Für alle Drehachsen innerhalb der xy -Ebene ergibt sich für die Struktur eines Diamins zusätzliche C_2 -Symmetrien. Diese sind bei den sonst üblichen funktionellen Gruppen nicht vorhanden. Somit ergibt sich für die elektrostatische Wechselwirkung, die zum Anionenaustausch führt, eine zusätzliche Abhängigkeit. Während es für Punktladungen weitgehend ohne Auswirkungen ist, welche Richtung diese zur Wechselwirkung in Anspruch nimmt, ist es bei den Anionenaustauscherfunktionen, die über zusätzliche C_2 -Symmetrien verfügen, nicht ohne Auswirkungen, aus welchem Winkel in Bezug auf die z -Achse die elektrostatische Wechselwirkung stattfindet. Die elektrostatische Wechselwirkung eines Anions ist demzufolge abhängig von der Richtung der Annäherung. Dieser Effekt wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Dennoch ergibt sich ein weiterer Effekt aus der vorangegangenen Symmetriebetrachtung, die bei dieser Synthese von Wichtigkeit ist und untersucht wurde.

Der Effekt, der bei der EVOIII-Funktionalisierung von Diaminen einen großen Einfluss hat, ist die Möglichkeit der Bindung des Ionomers auf der Oberfläche. Ein klassisches Ionomer besitzt genau eine Funktionalität, die ausgenutzt werden kann, um dieses kovalent auf der Oberfläche zu binden. Darüber hinaus kann ein solches Ionomer keine weiteren Bindungen eingehen und verbleibt, der Elektrostatik wegen, in einer der Oberfläche möglichst distanzierten Ausrichtung der Anionenaustauscherfunktion. Somit ist die Hydratation einer solchen Anionenaustauscherfunktion definiert vorgegeben und korreliert direkt mit dessen Abstand zur Oberfläche und der Polarität der funktionellen Gruppe. Da sich darüber alle Anionenaustauscherfunktionen auf der Oberfläche definieren, ergibt sich eine überaus homogene Hydratation aller zum Anionenaustausch fähigen funktionellen Gruppen.

Ionomere, die aus einem Diamin und zwei Monomereinheiten bestehen, verfügen über zwei mögliche Konformationen auf der Oberfläche nach der Funktionalisierung. Diese Möglichkeiten sind in Abbildung 8.41 auf der nächsten Seite schematisch dargestellt. Die eine Möglichkeit ist die Bindung über ein terminales Ende auf der Oberfläche des Trägermaterials. Daraus resultiert eine C_{∞} -Symmetrie entlang der Kette, der z -Achse. In diesem Punkt unterscheiden sich diese Ionomere nicht von den klassischen Ionomeren. Allerdings ist die Ladungsverteilung nicht kugelsymmetrisch, das heißt, sie ist nicht unabhängig vom Winkel der z -Achse. Entlang der z -Achse befinden sich zwei Ladungen, die sich im Einfluss überdecken. Je nachdem, aus welchem Winkel zu der z -Achse sich ein Anion zur elektrostatischen Wechselwirkung annähert, erfährt es eine unterschiedliche Wechselwirkung mit dem Ionomer.

Die zweite Möglichkeit der kovalenten Bindung stellt die Bindung über beide terminale Enden des Ionomers auf der Oberfläche des Trägermaterials dar. Dies ist ausgehend von einem Ionomer möglich, dessen Alkylkette flexibel ist. Alkylketten verfügen im Allgemeinen über eine Flexibilität, die diese Konformation möglich macht. Zusätzlich muss das Trägermaterial in der Nähe eine Möglichkeit zu radikalischen Addition bereitstellen. Wären diese beiden Gegebenheiten vorhanden, so könnte ein Ionomer mit beiden terminalen Enden auf der Oberfläche gebunden werden. Dadurch würde es einerseits die C_{∞} -Symmetrie verlieren, andererseits aber Energie durch die Stabilisierung der hydrophoben Struktureinheit in Nähe des unpolaren Trägermaterials gewinnen. Daraus resultiert eine Anionenaustauschfunktion, deren elektrostatische Wechselwirkung unabhängiger vom Annäherungswinkel in Bezug auf die z -Achse ist. Dennoch wären diese Anionenaustauscherfunktionen nicht annähernd als Punktladung anzusehen, da diese jetzt entlang der z -Achse über eine C_2 -Symmetrie verfügen würden. Dies würde bedeuten, dass die Annäherungsrichtung innerhalb der xy -Ebene ausschlaggebend für die elektrostatische Wechselwirkung eines Anions wäre. Zudem besteht die zusätzliche Möglichkeit, dass die benachbarten Anionenaustauschergruppen diese Ausrichtung übernehmen würden und es somit zur Ausprägung von Domänenstrukturen auf der Oberfläche eines Anionenaustauschers käme. Diese Gesichtspunkte sind allerdings ebenfalls nicht Teil dieser Arbeit.

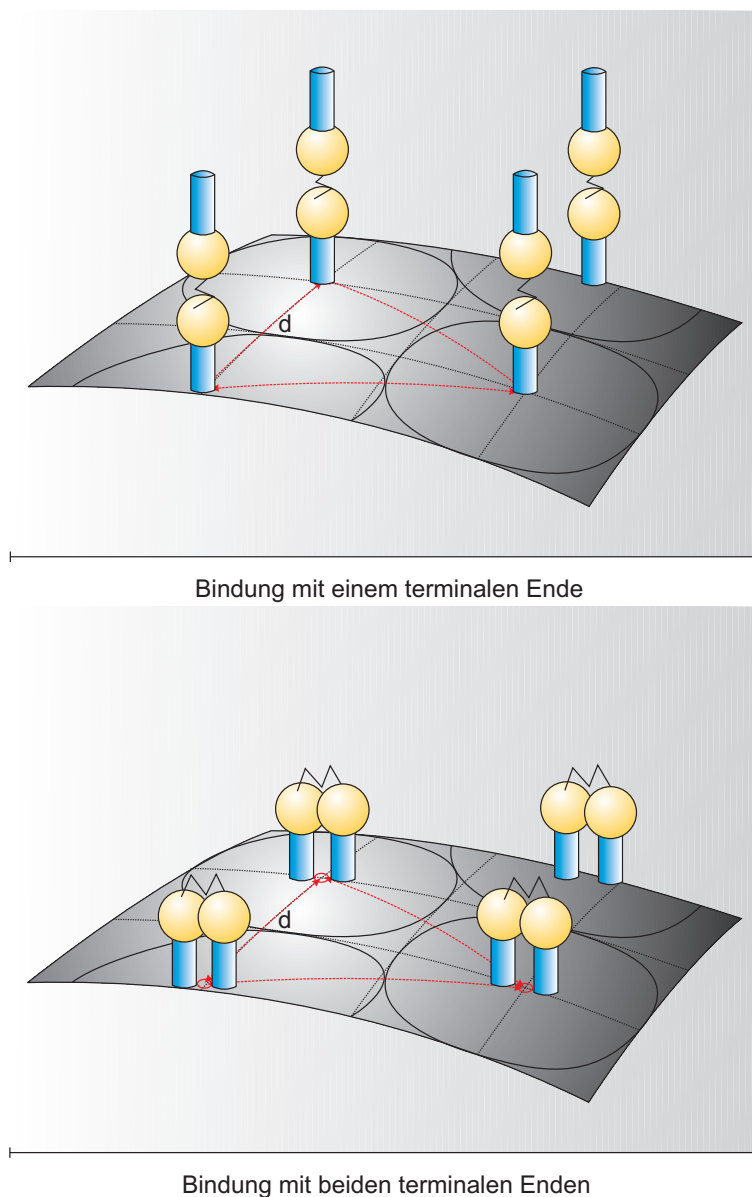


Abbildung 8.41: Schematische Darstellung eines Ausschnittes der Belegung der Oberfläche eines Trägermaterials durch Ionomere, die aus Diamin und zwei Monomeren aufgebaut sind. Oben: Belegung der Oberfläche unter Bindung eines terminalen Endes auf der Oberfläche eines Trägermaterials, die zweite Tenseinheit verfügt über keine kovalente Bindung und ist bestrebt, die Hydratation durch Distanzierung von der Oberfläche zu maximieren, entlang der z -Achse resultiert eine C_∞ -Symmetrie für die elektrostatische Wechselwirkung. Unten: Belegung der Oberfläche unter Bindung beider terminaler Enden auf der Oberfläche des Trägermaterials. Dadurch erfahren beide Anionenaustauscherfunktionen identische Hydratationen durch identischen Abstand zur Oberfläche des Trägermaterials, entlang der z -Achse resultiert eine C_2 -Symmetrie für die elektrostatische Wechselwirkung.

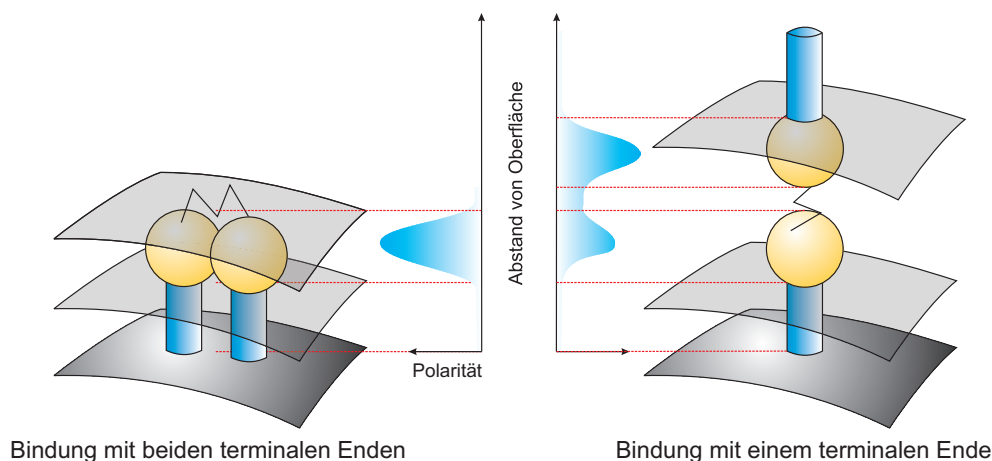


Abbildung 8.42: Schematische Darstellung der Hydratisierung durch die EVOIII-Methode gebundene Ionomere aus Diaminen, die aus einer Amin- und zwei Monomereinheiten bestehen. Links: Unter Bindung mit beiden terminalen Enden resultiert eine Hydratisierung, die durch den gleichen Abstand der funktionellen Gruppe von der Oberfläche in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche für beide Anionenaustauscherfunktionen identisch ist. Rechts: Unter Bindung nur eines terminalen Endes resultieren unterschiedliche Hydratationen beider funktionellen Gruppen durch den unterschiedlichen Abstand zur Oberfläche.

Vielmehr richtet sich das Interesse auf die Betrachtung der Hydratation der beiden aufgezeigten Fallbeispiele. Eine schematische Darstellung der Hydratation ist in Abbildung 8.42 gegeben. Die Hydratation ist innerhalb der xy -Ebene inhomogen. Dieser Effekt soll hier nicht weiter betrachtet werden. Vielmehr ist von Interesse, wie sich die Hydratation entlang der z -Achse auswirkt. Diese wurde im Laufe dieser Arbeit schon einige Male betrachtet. Die Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation der IonPac AS14A stellt ein sehr interessantes Beispiel dar, das zeigt, dass durch viele Syntheseschritte ein solch einfaches Problem nicht gelöst werden kann.

Bei einer Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation wird eine Polymerkette aus unterschiedlichen Monomeren generiert und durch Pfropfpolymerisation auf die Oberfläche eines Trägermaterials kovalent gebunden. Abgesehen davon, dass es unzulänglich ist, davon auszugehen, dass ein unpolares Monomer nicht auch eine gewisse Eindringtiefe in die Oberfläche eines Trägermaterials besitzt, zeigt dieses Beispiel, wie viel Aufwand nötig ist, um eine Kette mit einer gleichartigen Hydratation über die gesamte Länge der z -Achse zu gewährleisten. Dies konnte bisher erfolgreich nur mit der EVOII- und EVOIII-Methode der Funktionalisierung der Oberfläche umgangen werden. Alle anderen konventionellen Anionenaustauscher, die mit solchen Systemen zur Herstellung arbeiten, bedienen sich eines Ausgleichs der Hydratation. Dieser dürfte darin liegen, die der Oberfläche nahen präfunktionellen Monomere mit zusätzlicher Polarität oder genügend Abstand zur Oberfläche zu versehen, wobei gleichzeitig das übrige terminale Ende darin gehindert wird, eine ausgeprägte Hydrathülle zu generieren. Durch die Pfropfpolymerisation von Kettenfragmenten entsteht entlang der z -Achse ein Hydratationsgradient, der allerdings für alle gepfropften Ketten identisch ist. Daraus resultiert ein definierter Homogenitätsunterschied, der sich durch die genannte Überlagerung von Tailing- und Frontingeffekten mit einer ideal gaußförmigen Signalförmigkeit äußert. Durch Einführung einer Punktladung durch klassische Ionomere konnte diese Unzulänglichkeit beseitigt werden.

Allerdings können Ionomere auf Basis von Diaminen ähnliche Effekte zeigen. Sind beide terminalen Enden auf der Oberfläche gebunden, so ergibt sich entlang der z -Achse eine ähnliche Ladungsverteilung, Polarität oder Hydratation wie für die klassischen Ionomere. Daraus würde ebenfalls eine gleichartige Hydratation für alle Anionenaustauscherfunktionen resultieren. Das erhaltene Signal, sofern der Annäherungswinkel in der xy -Ebene außer Acht gelassen wird, wäre ideal gaußförmig. Im Gegensatz dazu zeigt der Fall der Bindung mit nur einem terminalen Ende ein ganz anderes Bild. Entlang der z -Achse ergibt sich eine diskrete Hydratations-

verteilung, überlagert aus zwei Effekten: Zum einen der Abstand zur Oberfläche, der für die beiden quartären Ammoniumgruppen unterschiedlich ist, und zum anderen durch die intramolekulare Hydratation jeder einzelnen Anionenaustauscherfunktionalität. Daraus resultiert eine diskrete Hydratation für alle gebundenen Iomere, allerdings besitzt diese zwei unterschiedliche, aber definiert hydratisierte Anionenaustauscherfunktionen. Als Signalform würde man keinen Tailing-Effekt erwarten, der sich durch Überlagerung einer Vielzahl unterschiedlicher Hydratationen und den daraus resultierenden gaußförmigen asymmetrischen Signalen ergibt, sondern eine ausgeprägt gaußförmiges Signal mit Überlagerung von Tailing- und Frontingeffekten an der Basis, vor allem für die Anionen, die auf diese Effekte besonders stark reagieren, wie die leicht polarisierbaren Anionen Nitrat und Bromid.

Für funktionelle Gruppen, die über eine kurze Alkylkette verfügen, ist bekannt, dass sich dies in einer ausgeprägten Elektroselektivität äußert. Dies ist allerdings auf kurze Alkylkettenlängen beschränkt. Der beschriebene Effekt ist für C2-Kettenlängen bekannt. Die hier vorgestellten Iomere auf Basis von Diaminen eignen sich außerdem zur Untersuchung dieses Effektes. Die Untersuchung muss dabei nicht, wie üblich, über nachträgliche Quartärnisierung erfolgen, sondern kann direkt durch die Synthese und Isolierung des entsprechenden Iomers erfolgen. Der Effekt ist bisher nicht genauer untersucht worden. Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass dieser nicht durch die Größe der Hydrathülle einer Austauscherfunktion erklärt werden kann, da sich dies in einer erhöhten Wechselwirkung für Sulfat und Phosphat auswirkt. Der Effekt muss in der Ladungsverteilung durch zwei funktionelle Gruppen begründet sein. Allerdings kann er wahrscheinlich nicht durch die Konformation der Iomere erklärt werden, da die Ladungsverteilung für Anionen in einer anderen Zeitskala bewegt, als die elektrostatische Wechselwirkung. Dennoch soll nicht unerwähnt bleiben, dass die hier untersuchten Iomere auf Basis von Diaminen über eine ausgesprochene Elektroselektivität in Bezug auf das Retentionsverhalten von Sulfat verfügen.

Die EVOIII-Methode zur Funktionalisierung von Oberflächen zur Herstellung von Anionenaustauschern zeigt nicht nur die Möglichkeit auf, hocheffiziente Anionenaustauscher mit den unterschiedlichsten Iomeren herzustellen, sondern auch Möglichkeiten, fundamentale Theorien, denen bisher in der Anionenchromatographie kein Interesse zukam, weiter zu untersuchen. So stellt sich durch diese Möglichkeit der Funktionalisierung erstmals die Frage der Konformation der Anionenaustauscherfunktionen. Solche mikroskopischen Strukturen (engl. *nano confinements*) sind gegenwärtig in anderen Forschungsgebieten von erheblichem Interesse, wurden bisher in der Anionenchromatographie jedoch außer Acht gelassen. Dabei dürfte die Ausrichtung der Anionenaustauscherfunktionen auf der Oberfläche eines Trägermaterials gerade deswegen von großer Auswirkung sein, da die Flussrichtung in stationären Phasen gerichtet ist.

8.3.3 Synthese und Charakterisierung

Die EVOIII-Methode der Funktionalisierung der Oberfläche eines unpolaren Trägermaterials verläuft in zwei Schritten. Diese sind Funktionalisierung des Amins, gefolgt von der Etablierung der Anionenaustauscherfunktion auf der Oberfläche eines unpolaren Trägermaterials. Anschließend wird das erhaltene Anionenaustauschermaterial aufgearbeitet und für den Einsatz in der Anionenchromatographie konfektioniert. Der erhaltene Anionenaustauscher wird durch ionenchromatographische Messungen charakterisiert und die Anionenaustauschkapazität bestimmt.

Nachdem das Ionomer aus der Reaktionslösung isoliert, aufgereinigt und getrocknet wurde, erfolgt die Charakterisierung durch ^1H - und ^{13}C -NMR. Das Syntheschema der EVOIII-Methode ist in Abbildung 8.43 auf der nächsten Seite dargestellt. Zu einer ethanolischen Lösung, bestehend aus aromatischem PS/DVB-Polymer, wird das Ionomer zugegeben. Nach Erreichen der Synthesetemperatur wird der Radikalstarter zugegeben. Dies dient als Startpunkt der Reaktion. Während der gesamten Reaktionsdauer wird unter Ausschluss von Luftsauerstoff gearbeitet, da es sich bei der Reaktion um eine radikalische Addition handelt. Nach Beendigung der Reaktion, üblicherweise nach vier Stunden, wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Suspension filtriert. Der Rückstand wird mehrmals mit Ethanol und Wasser gewaschen.

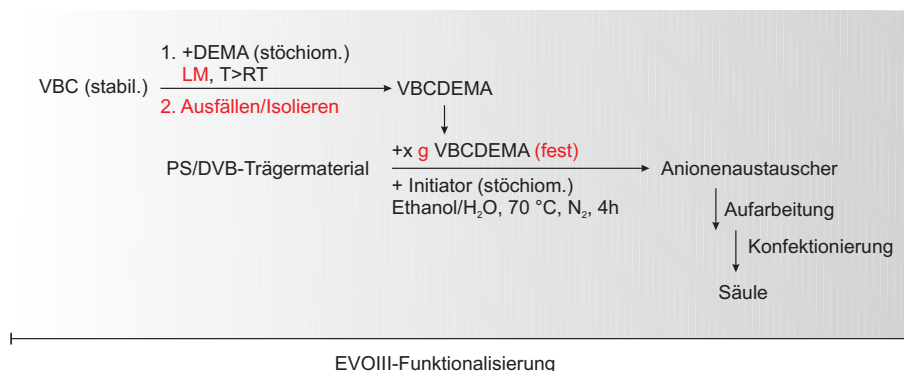


Abbildung 8.43: Syntheschema der EVOIII-Methode zur Herstellung von Anionenaustauschern am Beispiel der Funktionalisierung durch ein Dimethyl-ethanolamin funktionalisiertes Ionomer. Das Ionomer wird vor der Etablierung der Anionenaustauscherfunktion auf der Oberfläche isoliert.

Die Konfektionierung beinhaltet nicht nur die Aufarbeitung des Materials, um dies für den Packvorgang vorzubereiten, sondern, sofern nicht anders erwähnt, einen Sedimentationsschritt. Dieser ist, wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, nicht zwingend notwendig. Dennoch wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit bei der EVOIII-Methode nicht auf ihn verzichtet. Nach der vollständigen Charakterisierung durch ionenchromatographische Messung erfolgte die Bestimmung der Kapazität des Anionenaustauschers durch die in Kapitel 12.11 auf Seite 348 erwähnten Methoden.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen wurden, sofern möglich, unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt, um den Einfluss der einzelnen Syntheseparameter auf die erhaltenen Anionenaustauscher näher zu untersuchen. Da die erhaltenen Anionenaustauscher chemisch mit denen nach der EVOII-Methode erhaltenen Anionenaustauschern identisch sind, wurden einige der Betrachtungen, die schon für die EVOII-Methoden untersucht wurden, außer Acht gelassen.

In den nachfolgenden Kapiteln wird gezeigt, dass die Methode der Funktionalisierung unpolarer Trägermaterialien nach der EVOIII-Methode zu hochwertigen Anionenaustauschern führt. Die Synthese unterscheidet sich nur an wenigen Punkten, von der EVOII-Methode. Dennoch entstehen durch die Isolierung des Ionomers Vorteile, die sich in den chromatographischen Eigenschaften der Anionenaustauscher zeigen lassen.

Beschichtung von konventionell sulfoniertem Trägermaterial

Die EVOIII-Methode der Funktionalisierung von Trägermaterial beruht auf einer Belegung des unpolaren Trägermaterials mit tensidähnlichen Strukturen auf dessen Oberfläche. Die tensidartigen Strukturen ordnen sich zwischen den Phasengrenzen an. Dies kann nur dann geschehen, wenn sich die Polarität der beiden Phasen, der des Trägermaterials und der fluiden, wässrigen Phase hinreichend unterscheidet. Die Etablierung der Anionenaustauscherfunktion des Tensids erfolgt dabei durch radikalische Addition unter Ausbildung einer kovalenten Bindung. Dies ist der Fall, sofern sich in der Nähe der Vinylgruppe des Ionomers eine Doppelbindung des Trägermaterials befindet, die zur Ausbildung einer kovalenten Bindung geeignet ist.

Konventionell sulfoniertes Trägermaterial stellt dabei für diese Reaktion eine ungeeignete Oberfläche zur Verfügung. Die Oberfläche sowie die Oberfläche der Porenstruktur und das Innere des aromatischen Netzwerkes sind dabei mit Sulfonsäuregruppen vollständig umgesetzt. Die Kationenaustauschkapazität eines solchen Trägermaterials beträgt $2000 \mu\text{equiv g}^{-1}$. Dadurch ist das Trägermaterial nicht nur auf der Oberfläche polar und stark hydratisiert, zudem sind auch die vinylischen Gruppen des Trägermaterials sterisch kaum für weitere Funktionalisierungsreaktionen zu erreichen.

Tabelle 8.28: Daten der Synthese DR50FS zur Untersuchung der Möglichkeit der Beschichtung durch die EVOIII-Methode eines konventionell sulfonierten Trägermaterials. Standardbedingungen der EVOIII-Methode zur Funktionalisierung der Oberfläche von Trägermaterialien zur Herstellung von Anionenaustauschern. * Anionenaustauschkapazität liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze der Messmethode.

ident _{Synthese}	DR50FS
Trägermaterial	2,50 g P040504BpcS
Ionomersalz	FSDEMA
Menge / mg	300
KPS / mg	400
Reaktionsdauer / min	240
Reaktionstemperatur / K	343
Funktionalisierung	DEMA
ident _{Säule}	DR50FSDEMA
Kapazität / μequiv	< 2,3*

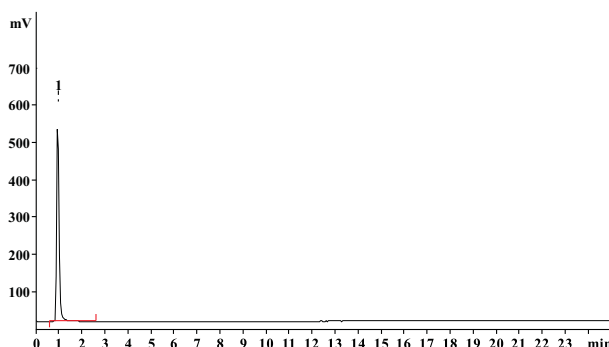


Abbildung 8.44: Chromatogramm der Standardanionen auf dem Anionenaustauscher DR50FSDEMA zur Untersuchung der Möglichkeit einer Beschichtung eines konventionell sulfonierten Trägermaterials. Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm. 1 - Totvolumen, Fluorid, Chlorid, Bromid, Nitrat, Phosphat, Sulfat.

Um festzustellen, ob sich ein solches Material entgegen der Erwartung dennoch mit der EVOIII-Methode funktionalisieren lässt, wurde versucht, dieses unter Standardbedingungen der EVOIII-Methode weiter zu funktionalisieren. Die Synthesebedingungen sind in Tabelle 8.28 angegeben. Nach der Konfektionierung des Anionenaustauschers wurde dieser durch Einsatz in der Ionenchromatographie untersucht und charakterisiert. Die Ergebnisse der Charakterisierung durch die Anionenchromatographie sind in Abbildung 8.44 gezeigt. Es wird keine Retention für die ausgewählten Analyten erhalten. Alle Analyten koeluieren mit dem Totvolumensignal des Anionenaustauschers. Die gemessene Anionenaustauschkapazität beträgt 2,3 μequiv . Die in diesem Bereich erhaltenen Anionenaustauschkapazitäten sind mit einem großem Fehler verbunden, da das erhaltene Ergebnis in der Größenordnung des Blindwertes der Methode liegt. Die Anionenaustauschkapazität dürfte daher um einiges geringer sein als der Messwert. Die chromatographischen Bedingungen bestätigen, dass der erhaltene Anionenaustauscher über keinerlei Anionenaustauschkapazität verfügt.

Das Trägermaterial wurde durch konventionelle Sulfonierung erhalten. Dies geschieht durch quantitative Umsetzung des Trägermaterials durch Schwefelsäure und chemisch harte Bedingungen. Die Sulfonierung entspricht in dieser Hinsicht der Chloromethylierung zur Einführung von Kationenaustauschkapazität. Die Umsetzung beider Verfahren muss vollständig erfolgen, da diese Reaktion sonst zu inhomogenen Austauschern

führt, deren Effizienz durch die uneinheitliche Morphologie sehr niedrig ist. Somit erzeugen diese Reaktionen einen Umsetzungsgrad, der nur durch die sterische und elektrostatische Abstoßung der etablierten Gruppen gehindert ist. Die Gesamtoberfläche eines solchen Trägermaterials ist umgesetzt.

Die EVOIII-Methode basiert auf der Belegung der Oberfläche mit tensidartigen Strukturen. Die Untersuchung sollte bestätigen, dass das Prinzip dieser Methode Gültigkeit besitzt. Durch die Anwesenheit von Sulfonsäuregruppen auf der Oberfläche des Trägermaterials entsteht eine Hydrathülle um den Trägermaterialpartikel. Es soll außer Acht gelassen werden, dass sich die Sulfonierung auch auf die Porenstruktur und einen Teil des aromatischen Trägermaterials erstreckt, da die EVOIII- und EVOII-Methode derart regioselektiv verläuft, dass diese Reaktion nur auf der Oberfläche und in Teilen der Makroporen verläuft. Dennoch eignet sich die betrachtete Oberfläche nicht für die Umsetzung durch die EVOIII-Methode. Dies zeigt, wie flächendeckend die konventionelle Sulfonierung ist. Es ist durch die Reaktionsführung nicht möglich, Anionenaustauscherfunktionen auf der Oberfläche zu etablieren. Entweder, weil die Phasengrenze nicht vorhanden ist oder dadurch, dass die der EVOIII-Methode zur Ausbildung von kovalenten Bindungen verbleibende Oberfläche zu gering ist. Dies bestätigt das Prinzip der EVOIII-Methode.

Die EVOIII-Methode eignet sich für die Funktionalisierung von unpolaren Oberflächen eines Trägermaterials. Das Prinzip basiert auf einer Belegung dieser Oberfläche entlang der Phasengrenze. Ist diese nicht ausgeprägt oder sind die zur radikalischen Addition benötigten Vinylgruppen nicht erreichbar, so kann keine Anionenaustauschkapazität etabliert werden. Es werden in diesen Fällen keine für den Einsatz in der Anionenchromatographie geeigneten Anionenaustauscher erhalten.

Autopolymerisation

Bei der EVOIII-Methode zur Funktionalisierung einer Oberfläche eines Trägermaterials handelt es sich um eine radikalische Addition eines Ionomers an eine Vinylgruppe eines aromatischen Netzwerkes. Die radikalische Addition erfolgt durch Radikale, die durch den thermischen Zerfall des Radikalstarters hervorgerufen werden. Derivate des Styrols zeigen aber unter einigen Bedingungen auch Autopolymerisation. Diese Autopolymerisation würde einerseits den Umsetzungsgrad während der Reaktion unkontrollierbar machen, andererseits auch zu Nebenprodukten führen. Daher ist es wichtig, die Synthesebedingungen so zu wählen, dass die Autopolymerisation nicht stattfindet.

Zur Untersuchung, in welchem Maße die hier gezeigte Funktionalisierung der EVOIII-Methode dem Nebeneffekt der Autopolymerisation unterliegt, wurden zwei identische Synthesen unter den Standardbedingungen der EVOIII-Methode durchgeführt. Zum einen erfolgte die Synthese ohne Radikalstarter, zum anderen mit Radikalstarter. Ersteres kann nur zu einer Umsetzung führen, wenn die radikalische Addition durch eine Autopolymerisation bedingt ist. Die Daten der Synthese sind in Tabelle 8.29 auf der nächsten Seite aufgeführt.

Die erhaltenen Anionenaustauschermaterialien wurden zu Anionenaustauschern zum Einsatz in der Anionenchromatographie konfektioniert und durch Ionenchromatographie charakterisiert. Beim Aufarbeiten der Synthese DS56FS fällt auf, dass das erhaltene Trägermaterial eine weitaus geringere Polarität aufweist. Dies zeigt sich daran, dass es in dem für den Packvorgang benötigten Packeluenten nur schwer suspendierbar ist. Dies weist darauf hin, dass das Trägermaterial über eine ausgezeichnete Hydrophobizität verfügt. Dennoch wurde dieses Material unter identischen Bedingungen zu einem Anionenaustauscher konfektioniert. Nach erfolgter Charakterisierung durch die Ionenchromatographie wurde eine Kapazitätsbestimmung der erhaltenen Anionenaustauschersäulen durchgeführt. Die erhaltenen ionenchromatographischen Messungen sind in Abbildung 8.45 auf der nächsten Seite gezeigt. Das erhaltene Chromatogramm des Anionenaustauschers DS56FSDEMA zeigt keine Retention für die untersuchten Analyten. Alle Analyten koeluieren mit dem Totvolumensignal. Dieses Ergebnis wird von der Kapazitätsbestimmung gestützt, deren Ergebnis mit $2,1 \mu\text{equiv}$ an der unteren Nachweisgrenze dieser Methode liegt. Die erhaltene Anionenaustauschkapazität liegt auf Grund des Blindwertes dieser Methode noch niedriger. Im Gegensatz dazu zeigt der Anionenaustauscher DR48FSDEMA1 eine hohe Retention für die untersuchten Analyten. Die Kapazität dieses Anionenaustauschers beträgt $41,9 \mu\text{equiv}$. Der Anionenaustauscher DR48FSDEMA1 entspricht somit dem, was durch die Synthese der EVOIII-Methode

Tabelle 8.29: Daten der Synthese zur Untersuchung der Autopolymerisation eines Ionomersalzes auf der Oberfläche eines Trägermaterials. Identische Synthesebedingungen ohne und mit Radikalstarter im Vergleich. * Anionenaustauschkapazität liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze der Messmethode.

$\text{ident}_{\text{Synthese}}$	DS56FS	DR48FSDEMA1
Trägermaterial	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P041005Bpc
Ionomersalz	FSDEMA	FSDEMA
Menge / mg	300	300
KPS / mg	-	400
Funktionalisierung	DEMA	DEMA
$\text{ident}_{\text{Säule}}$	DS56FSDEMA	DR48FSDEMA1
Kapazität / μequiv	< 2,1 *	41,9

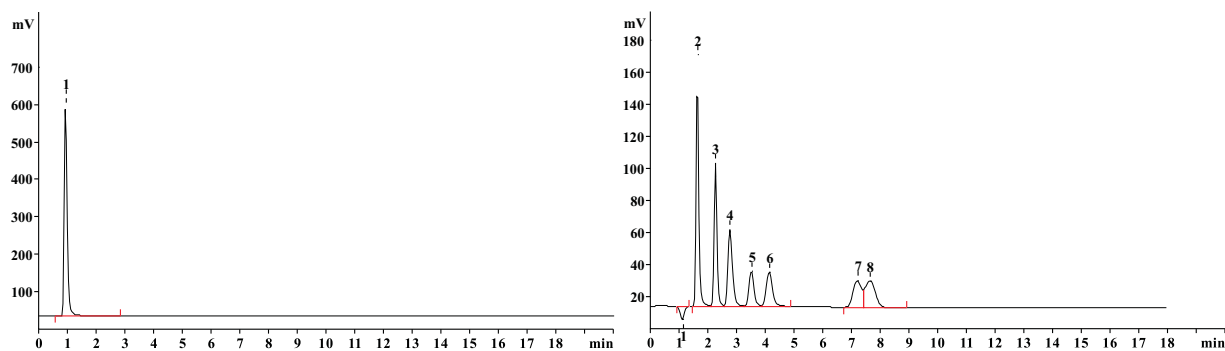


Abbildung 8.45: Chromatogramme der Standardanionen auf den Anionenaustauschern DS56FSDEMA (links, ohne Radikalstarter) und DR48FSDEMA1 (rechts, mit Radikalstarter) zur Untersuchung der Autopolymerisation des Ionomersalzes FSDEMA auf der Oberfläche eines Trägermaterials. Temperatur $_{\text{Säule}}$: 343 K, Eluent: 5,0 mmol L $^{-1}$ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min $^{-1}$, Säulendimension: 100x4 mm. Links: 1 - Totvolumen, Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Phosphat, Sulfat. Rechts: 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Chlorid, 4 - Nitrit, 5 - Bromid, 6 - Nitrat, 7 - Phosphat, 8 - Sulfat.

Tabelle 8.30: Daten der Synthese zur Untersuchung des Einflusses der Radikalstarterkonzentration auf die erhaltenen Anionenaustauscher unter Verwendung von FSDMEA als Ionomer.

ident _{Synthese}	DS47FS1	DS47FS7	DR47FS8	DR47FS9
Trägermaterial	2,50 g	2,50 g	2,50 g	2,50 g
	P041005Bpc	P041005Bpc	P041005Bpc	P041005Bpc
Ionomersalz	FSDMEA	FSDMEA	FSDMEA	FSDMEA
Menge / mg	400	400	400	400
KPS / mg	400	300	200	100
Funktionalisierung	DMEA	DMEA	DMEA	DMEA
ident _{Säule}	DS47FS1DMEA	DS47FS7DMEA	DR47FS8DMEA	DR47FS9DMEA
Kapazität / μequiv	91,2	70,0	44,6	25,8

als Ergebnis zu erwarten war. Die Reaktion ohne Radikalstarter zeigt keinerlei Umsatz, da der Umsatz direkt korrelierbar mit der Anionenaustauschkapazität ist. Damit zeigt sich das System beständig gegen eine Autopolymerisation, trotz der verwendeten Reaktionsbedingungen. Diese sind mit vier Stunden Reaktionsdauer und 343 K hoch. Styrol würde unter diesen Bedingungen zur Autopolymerisation neigen. Dennoch zeigen Ionomere keine Tendenzen dazu, eine Autopolymerisation einzugehen. Ionomere besitzen im Gegensatz zu Styrol eine Ladung, die das Anlagern von mehreren Molekülen verhindert. Dadurch ist ein Auftreten der Autopolymerisation unterbunden.

Die Reaktionsbedingungen sind unter dem Gesichtspunkt der Autopolymerisation optimal gewählt. Der Radikalstarter wird bei diesen Temperaturen thermisch initialisiert und somit die benötigten Radikale für die radikalische Addition auch übertragen. Dennoch kommt es zu keinerlei Autopolymerisation, die die Reaktionsführung nachhaltig verändern würde. Selbst über eine Reaktionszeit von vier Stunden tritt dieser Effekt nicht auf. Dies stellt die längste Reaktionszeit für diese Synthesen dar. Untersuchungen zeigen, dass eine für die suppressierte Anionenchromatographie geeignete Anionenaustauschkapazität bereits nach zwei Stunden erreicht werden kann.

Die EVOIII-Methode wird nicht durch den Effekt der Autopolymerisation beeinflusst. Die Autopolymerisation tritt selbst nach vier Stunden bei 343 K nicht auf. Dies stellt die Obergrenzen des Verfahrens dar. Daher ist der Effekt für alle hier gezeigten Synthesen und Untersuchungen zu vernachlässigen. Die Reaktionsbedingungen der EVOIII-Methode sind somit für die Herstellung von Anionenaustauschern in der Ionenchromatographie optimal geeignet.

Abhängigkeit der Radikalstarterkonzentration

Die EVOIII-Methode basiert auf der radikalischen Addition von Ionomeren auf der Oberfläche. Da es sich bei der radikalischen Addition von Monomeren um eine Reaktion handelt, bei der Kettenwachstum auftreten kann, ist die Untersuchung des Einflusses der Radikalstarterkonzentration notwendig. Sofern Kettenwachstum an der Reaktion beteiligt ist, verhält sich die erhaltene Anionenaustauschkapazität nicht linear mit der eingesetzten Radikalstarterkonzentration. Es kommt zu Kettenwachstum und die erhaltene Anionenaustauschkapazität ist nicht mehr allein von den umgesetzten Reaktionsstellen, sondern auch von der Länge der entstandenen Kette, welche die Ionomere inkorporiert, abhängig.

Zur Untersuchung des Einflusses der Radikalstarterkonzentration auf die erhaltenen Anionenaustauscher wurden identische Synthesen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Radikalstarter durchgeführt. Üblicherweise kommt ein wasserlöslicher Radikalstarter zum Einsatz. Dieser ist Kaliumperoxodisulfat. Der Radikalstarter verfügt über eine gute Löslichkeit in Wasser und wird ab 303 K thermisch initiiert. Die Daten der durchgeführten vier Synthesen sind in Tabelle 8.30 gezeigt. Die erhaltenen Anionenaustauschermaterialien wurden identisch konfektioniert und eine Kapazitätsbestimmung durchgeführt. Alle erhaltenen Anionenaustauscher

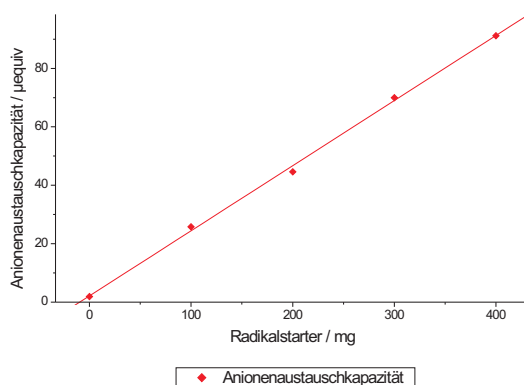


Abbildung 8.46: Auftragung der erhaltenen Anionenaustauschkapazität gegen die eingesetzte Menge Radikalstarter zur Untersuchung des Einflusses der Radikalstarterkonzentration auf die erhaltenen Anionenaustauscher unter Verwendung von FSDMEA als Ionomer.

besaßen eine messbare Anionenaustauschkapazität von 25,8 bis 91,2 μequiv . Die Anionenaustauschkapazität ist in Abbildung 8.46 gegen die eingesetzte Radikalstartermenge aufgetragen. Innerhalb der Grenzen der Untersuchung verhält sich die Anionenaustauschkapazität linear mit der eingesetzten Radikalstartermenge. Dies deutet auf einen stöchiometrischen Reaktionsmechanismus hin. Durch die Variation der Radikalstartermenge lässt sich somit die Anionenaustauschkapazität der erhaltenen Anionenaustauscher direkt variieren. Dass die Anionenaustauschkapazität in linearer Weise mit der Radikalstartermenge zusammenhängt, zeigt, dass es zu keinerlei Kettenwachstum während der Reaktionsführung kommt. Es handelt sich somit nicht um eine Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation, sondern um eine radikalische Addition eines Ionomers ohne Kettenpropagation. Durch die elektrostatische Abstoßung der Ionomere durch die enthaltene Ladung kommt es nicht zu einem Kettenwachstum. Die Radikalstarterkonzentration hat nur einen Einfluss auf die Anzahl der Reaktionsstellen auf der Oberfläche zur radikalischen Additionen, stellt allerdings keine Möglichkeit zu einem weiteren Kettenwachstum dar. Somit verläuft die Reaktion stöchiometrisch. Dadurch ist es möglich, die Konzentration der gebundenen Ionomere durch die Konzentration des Radikalstarters zu bestimmen. Dennoch kann auf Grund dieser Untersuchung nicht geklärt werden, ob die erhaltene Anionenaustauschkapazität dadurch bestimmt wird, dass nicht mehr Ionomere zur kovalenten Bindung durch freie Radikale erzeugt werden oder aber diese auf der Oberfläche des Trägermaterials keine weiteren Bindungsmöglichkeiten mehr vorfinden. Ersteres könnte dadurch begründet werden, dass innerhalb keiner Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit ein Sättigungseffekt eingetreten ist. Die benötigte Anionenaustauschkapazität für die suppressierte Anionenchromatographie liegt im Bereich von 30 bis 70 μequiv . Da durch die Methode der EVOIII-Funktionalisierung bis zu 200 μequiv Anionenaustauschkapazität erhältlich sind, wurde der oberen Grenze dieser Methode keine weitere Beachtung geschenkt, da solch hohe Anionenaustauschkapazitäten nicht von Interesse sind.

Zudem zeigt die erhaltene Gerade der linearen Regression noch einmal deutlich, dass die Methode nicht von einer Autopolymerisation überlagert ist. Die Gerade schneidet den Nullpunkt der y -Achse bei annähernd null. Dies bedeutet, dass durch weitere Verringerung der Radikalstarterkonzentration bis hin zu null keine Anionenaustauschkapazität mehr erhalten wird. Zu bedenken ist, dass die Bestimmung der Kapazität von einer Ungenauigkeit der Methode abhängig ist. Außerdem sind die hier vorgestellten Verfahrensfehler im Bereich weniger Prozent. Dennoch zeigt der Verlauf der Ausgleichsgerade die sehr gute Präzision der Synthese der EVOIII-Methode.

Durch die Radikalstarterkonzentration der EVOIII-Methode zur Funktionalisierung von Oberflächen zur Herstellung von Anionenaustauschern kann die Anionenaustauschkapazität eingestellt werden. Die Korrelation zwischen den beiden Parametern ist linear. So lassen sich Anionenaustauschkapazitäten über einen weiten Bereich einstellen, der optimal für die suppressierte Anionenchromatographie geeignet ist. Außerdem kann gezeigt werden, dass eine Autopolymerisation innerhalb der gezeigten Synthesen von keinerlei Relevanz ist. Die erhaltenen Anionenaustauschkapazitäten durch Funktionalisierung durch die EVOIII-Methode sind nicht nur

Tabelle 8.31: Daten der durchgeführten sechs Synthesen zur Untersuchung des Einflusses der Ionomermenge auf die erhaltene Anionenaustauschkapazität durch die EVOIII-Methode. Variiert wurde die Ionomerkonzentration unter Beibehaltung der synthetischen Bedingungen. * Anionenaustauschkapazität liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze der Messmethode.

ident _{Synthese}	DS47FS1	DS47FS2	DR47FS3
Trägermaterial	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P041005Bpc
Ionomersalz	FSDMEA	FSDMEA	FSDMEA
Menge / mg	400	350	300
KPS / mg	400	400	400
Funktionalisierung	DMEA	DMEA	DMEA
ident _{Säule}	DS47FS1DMEA	DS47FS2DMEA	DR47FS3DMEA
Kapazität / μequiv	91,2	74,8	56,1

ident _{Synthese}	DS47FS4	DS47FS5	DR47FS6
Trägermaterial	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P041005Bpc
Ionomersalz	FSDMEA	FSDMEA	FSDMEA
Menge / mg	250	200	-
KPS / mg	400	400	400
Funktionalisierung	DMEA	DMEA	DMEA
ident _{Säule}	DS47FS4DMEA	DS47FS5DMEA	DR47FS6DMEA
Kapazität / μequiv	50,0	38,0	< 1,9*

frei einstellbar, sondern zudem auch noch reproduzierbar.

Abhängigkeit der Ionomermenge

Die EVOIII-Methode unterscheidet sich in der Vorliegensweise des Ionomers. Während in der EVOII-Methode mit Ionomerlösungen gearbeitet wurde, die nicht nur das Ionomer enthielten, sondern auch unumgesetzte Edukte, aber auch den im Monomer enthaltenen Inhibitor, wird innerhalb der EVOIII-Methode mit den aufgereinigten Salzen der Ionomere gearbeitet. Dies bedingt, dass die Reaktionsbedingungen, durch Zugabe von Ionomer als aufgereinigter Feststoff, nur noch durch die Ionomerkonzentration in der Reaktionslösung beeinflusst werden. Dadurch vereinfacht sich die Synthese der EVOIII-Methode immens. Die während der EVOII-Methode zugeführten Stoffmengen beeinflussten die radikalische Addition dermaßen, dass die erwartete lineare Korrelation der eingesetzten Ionomerkonzentration antiproportional verlief. Je mehr Ionomerlösung zugegeben wurde, desto geringer war die erhaltene Anionenaustauschkapazität. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich direkt, dass durch Verringerung der Ionomerkonzentration zwar eine gesteigerte Anionenaustauschkapazität erhalten wird, diese Abhängigkeit allerdings begrenzt ist.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Ionomerkonzentration der EVOIII-Methode zur Funktionalisierung von Oberflächen zur Herstellung von Anionenaustauschern wurden sechs Synthesen durchgeführt. Die Daten der Synthesen sind in Tabelle 8.31 aufgeführt. Alle Trägermaterialien wurden unter identischen Bedingungen konfektioniert und durch Ionenchromatographie untersucht. Nach erfolgter Charakterisierung wurde die Anionenaustauschkapazität dynamisch bestimmt. Dabei fällt auf, dass das Trägermaterial der Synthese DR47FS6 eine ausgeprägte Hydrophobizität besitzt, die es schwierig gestaltet, dieses Trägermaterial zu konfektionieren. Dennoch wurden von allen Trägermaterialien Anionenaustauschersäulen zum Einsatz in der Ionenchromatographie erhalten. Die erhaltenen Messwerte der Anionenaustauschkapazität sind in Abbildung 8.47 auf der nächsten Seite gegen die eingesetzte Ionomermenge aufgetragen. Zum Vergleich ist in der Abbildung ebenfalls

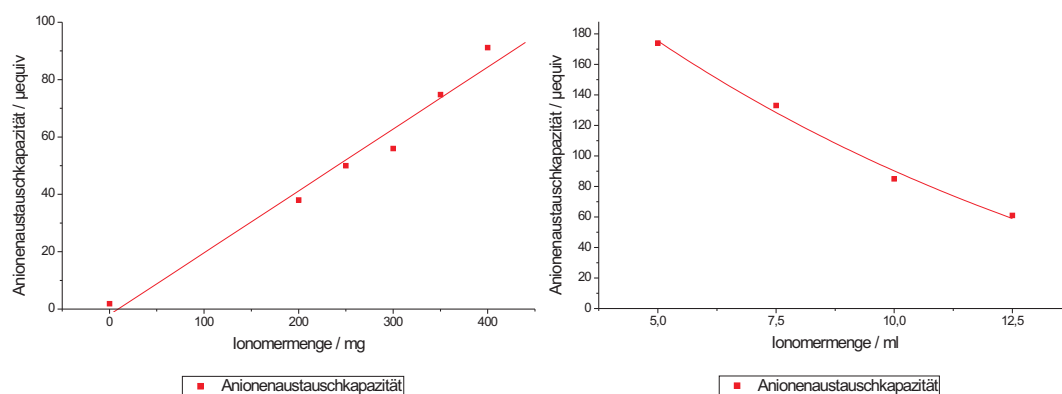


Abbildung 8.47: Links: Auftragung der erhaltenen Anionenaustauschkapazität gegen die eingesetzte Ionomermenge durch die EVOIII-Methode. Variiert wurde die Ionomerkonzentration unter Beibehaltung der synthetischen Bedingungen. Rechts: Abhängigkeit der Ionomermengenzugabe auf die erhaltene Anionenaustauschkapazität nach der EVOII-Methode zum Vergleich. Nähere Details siehe Kapitel 8.2.3 auf Seite 133.

die Abhängigkeit der eingesetzten Menge an Ionomerlösung bei der EVOII-Methode zur erhaltenen Anionenaustauschkapazität gezeigt. Die EVOIII-Methode zeigt dabei eine lineare Korrelation der Anionenaustauschkapazität mit der eingesetzten Ionomermenge über den untersuchten Bereich. Den Nullpunkt markiert die Synthese DR47FS6, deren Kapazität, aus schon erwähnten Gründen, deutlich unter der angegebenen Kapazität von $1,9 \mu\text{equiv}$ liegt. Über einen Bereich von 0 bis 400 mg Ionomermenge wird eine lineare Abhängigkeit der erzielten Anionenaustauschkapazität erhalten. Die maximal erhaltene Anionenaustauschkapazität von $91,2 \mu\text{equiv}$ liegt dabei schon außerhalb des Bereiches, der für die Durchführung der suppressierten Anionenchromatographie nötig ist. Daher ist der hier gezeigte Bereich vollkommen ausreichend für die Untersuchung des Einflusses der Ionomermenge auf die erhaltenen Anionenaustauscher. Innerhalb dieser Syntheserieihe bedeutet dies, dass mit steigender Ionomerkonzentration eine Erhöhung der Anionenaustauschkapazität einhergeht. Im Vergleich dazu wurde durch die EVOII-Methode ein gegenteiliges Verhalten beobachtet.

Bei der EVOII-Methode wird eine geringere Anionenaustauschkapazität mit steigender Ionomermenge erhalten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die dort eingesetzte Ionomerlösung nicht nur Ionomer, sondern vor allem auch Inhibitor enthält. Der Inhibitor neutralisiert den Effekt des Radikalstarters. Es entstehen weitaus weniger freie Radikale, die an der Reaktion beteiligt sind. Dadurch wird der Effekt der Erhöhung der Ionomerkonzentration während der EVOII-Methode durch die Abhängigkeit der Radikalstarterkonzentration überlagert, der linear mit der Anionenaustauschkapazität korreliert. Durch Verringerung der Menge an Ionomerlösung konnten erhöhte Anionenaustauschkapazitäten erhalten werden, die im betrachteten Synthesebereich in Kapitel 8.2.3 auf Seite 133 dennoch einen linearen Verlauf zeigten. Allerdings kann dieser lineare Verlauf nicht über Größenordnungen vorhanden sein, da an einem bestimmten Punkt die Verringerung der verbleibende Ionomerkonzentration nicht mehr zu einer Erhöhung der Anionenaustauschkapazität führen kann. Das Ionomer, das tensidische Wirkung hat, stabilisiert vorhandene unpolare Edukte in der wässrigen Phase, die zusätzliche Menge an Ethanol löst sich im Trägermaterial und die Phasengrenze verliert an Wirkung, da die Polarität der fluiden Phase sowie die des Trägermaterials verändert wird.

Der Einsatz des Ionomers als aufgereinigtes Salz in Form eines wasserlöslichen Feststoffes erleichtert nicht nur die Synthese, sondern auch deren Verständnis. Durch die Zugabe des Ionomers ohne zusätzliches Lösungsmittel als Feststoff und ohne Verunreinigungen, die die Gleichgewichte des Reaktionssystems beeinflussen können, folgt die Synthese dem erwarteten Verlauf. Durch Zugabe des Ionomers werden mehr tensidartige Strukturen auf der Oberfläche des Trägermaterials aufgebracht, die dort unter identischen Bedingungen, unabhängig von der zugegebenen Ionomermenge, umgesetzt werden können. Dadurch wird mit steigender Ionomerkonzentration eine steigende Anionenaustauschkapazität erhalten. Diese folgt, da es sich bei der radikalischen Addition

Tabelle 8.32: Daten der Synthese zur Untersuchung des Einflusses des Lösungsmittels auf die Funktionalisierung nach der EVOIII-Methode. Variiert wurde das Massenverhältnis zwischen Ethanol und Wasser als fluide Phase der radikalischen Addition.

ident _{Synthese}	DS52FS1	DS52FS2	DS52FS3	DS52FS4	DS52FS5
Trägermaterial	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P041005Bpc
Ionomersalz	FSDEMA	FSDEMA	FSDEMA	FSDEMA	FSDEMA
Menge / mg	300	300	300	300	300
KPS / mg	400	400	400	400	400
Polare Phase / w/w	80	70	60	50	40
Ethanol / w/w	20	30	40	50	60
Funktionalisierung	DEMA	DEMA	DEMA	DEMA	DEMA
ident _{Säule}	DS52FS1A	DS52FS2A	DS52FS3A	DS52FS4A	DS52FS5A
Kapazität / μequiv	43,5	38,2	30,5	26,5	25,1

unter den Bedingungen der EVOIII-Methode um eine stöchiometrische Reaktion handelt, einer linearen Korrelation zwischen eingesetzter Ionomermenge und Anionenaustauschkapazität. Da die hier erreichten Kapazitäten vollkommen ausreichend sind für den Einsatz in der suppressierten Anionenchromatographie, wurde die Zugabemenge nicht weiter erhöht. Durch weitere Erhöhung der Ionomerkonzentration wird erwartet, dass der Verlauf nicht linear weitergeführt werden kann, sondern stagniert. Dies liegt entweder daran, dass aus Gründen elektrostatischer Abstoßung nicht mehr Ionomer auf die Oberfläche aufgebracht werden kann oder aber daran, dass nicht mehr genügend reaktive Vinylgruppen des Trägermaterials erreichbar sind. Dieser Effekt wird allerdings selbst bei 200 μequiv Anionenaustauschkapazität noch nicht beobachtet und stellt für die Herstellung von Anionenaustauschern somit kein Problem dar.

Die EVOIII-Methode kann durch die Zugabe der Ionomermenge gesteuert werden. Es werden über einen weiten Bereich in linearer Abhängigkeit Anionenaustauschkapazitäten erhalten. Der Bereich ist so groß, dass hier keinerlei Beschränkungen zu erwarten sind. Im Gegensatz zu der vorgestellten EVOII-Methode stellt dies nicht nur eine synthetische Vereinfachung dar. Die Synthese der EVOIII-Methode folgt zudem der Erwartung: Je größer die eingesetzte Ionomerkonzentration ist, desto größer ist die erhaltene Anionenaustauschkapazität. Dadurch ist die EVOIII-Methode geeignet zur Herstellung von Anionenaustauschern beliebiger Anionenaustauschkapazität zur Herstellung von Anionenaustauschern für unterschiedlichste Fragestellungen.

Einfluss des Lösungsmittels

Die EVOIII-Methode basiert auf der Belegung von Tensiden innerhalb der Phasengrenze. Damit ist nicht nur die Konzentration des Ionomers innerhalb der Phasengrenze für die erhaltene Anionenaustauschkapazität ausschlaggebend, sondern auch die Phasengrenze selber. Je stärker diese ausgebildet ist, desto höher ist die Belegung des Ionomers auf der Oberfläche des unpolaren Trägermaterials, da dies gleichzeitig die Phasengrenze darstellt. Die Ausbildung der Phasengrenze kann nur durch wenige Parameter beeinflusst werden. Die Polarität des Trägermaterials ist bei Einsatz eines aromatischen Copolymers festgelegt. Sie kann nur dadurch verändert werden, dass Lösungsmittel innerhalb des Trägermaterials gelöst werden. Diese Möglichkeit der Variation der Polarität des Trägermaterials unterliegt aber gewissen Grenzen. Der Einfluss der fluiden Phase ist wesentlich größer. Die fluide Phase kann über einen weiten Bereich variiert werden. Da für die Funktionalisierung nach der EVOIII-Methode eine ethanolische Lösung aus Wasser zur Anwendung kommt, ist es von Interesse, den Einfluss dieser Phase zu kennen.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Einflusses des Lösungsmittels für die Funktionalisierung nach der EVOIII-Methode wurden fünf Synthesen durchgeführt, in denen das Massenverhältnis zwischen Ethanol und Wasser variiert wurde. Die Daten der Synthese sind in Tabelle 8.32 aufgeführt. Die Funktionalisierung wurde

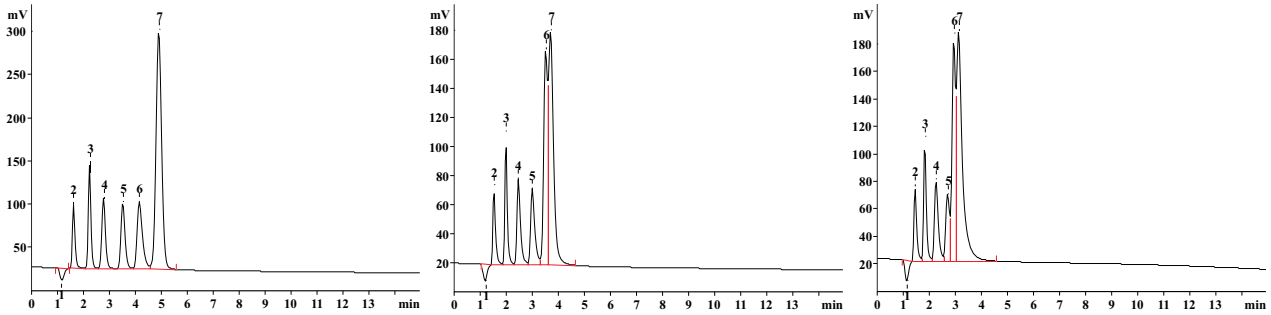


Abbildung 8.48: Vergleich durch Anionenchromatographie erhaltene Chromatogramme der Trennung ausgewählter Anionen dieser Syntheserieihe. Temperatur $Säule$: 303 K, Eluent: $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat, Flussrate: $1,0 \text{ ml min}^{-1}$, Säulendimension: $100 \times 4 \text{ mm}$. 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Chlorid, 4 - Nitrit, 5 - Bromid, 6 - Nitrat, 7 - Phosphat, Sulfat. Von links nach rechts: DS52FS1A, DS52FS3A und DS52FS5A.

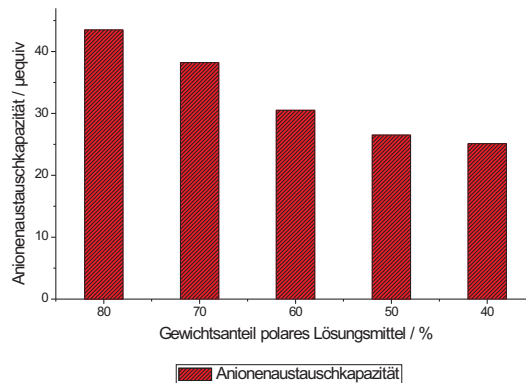


Abbildung 8.49: Auftragung der erhaltenen Anionenaustauschkapazität gegen den Gewichtsanteil des polaren Lösungsmittels zur Untersuchung des Einflusses des Lösungsmittels auf die Funktionalisierung der EVOIII-Methode.

mit FSDEMA als Ionomer durchgeführt. Dieses Ionomer verfügt über eine ausgesprochene Polarität und somit über einen sehr ausgeprägten tensidischen Charakter. Alle erhaltenen Trägermaterialien wurden konfektioniert und durch ionenchromatographische Messungen charakterisiert. Nach erfolgtem Einsatz in der Ionenchromatographie wurde die Kapazität bestimmt. Die Ergebnisse der Ionenchromatographie sind in Abbildung 8.48 für anorganische Anionen der Anionenaustauscher DS52FS1A bis DS52FS5A dieser Syntheserieihe gezeigt. Die erhaltenen Anionenaustauscher unterscheiden sich in der Anionenaustauschkapazität, die von 43,5 bis 25,1 μequiv variiert. Ersichtlich ist dieser Umstand auch in den erhaltenen Chromatogrammen eines Anionengemisches ausgewählter Anionen. Die Messungen erfolgten unter identischen Bedingungen. Fluorid zeigt in allen gezeigten Beispielen eine gute Auflösung zum Totvolumensignal und monovalente Anionen werden Basislinien getrennt eluiert. Die leicht polarisierbaren Anionen wie Bromid und Nitrat zeigen, insbesondere bei Nitrat, eine starke Abhängigkeit der Trennung von der erhaltenen Anionenaustauschkapazität. Bei Nitrat kommt es durch Verringerung der Anionenaustauschkapazität zu Koelution mit den divalenten Anionen, die auf den hier hergestellten Anionenaustauschern zur Koelution neigen. Mit Verringerung der Anionenaustauschkapazität koeluiert Nitrat zunehmend mit den divalenten Anionen. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Retentionsmodell, da die Retention divalenter Anionen in weitaus stärkerem Maße von der Anionenaustauschkapazität abhängt.

Die Anionenaustauschkapazität konnte für alle Anionenaustauscher dieser Syntheserieihe bestimmt werden. Eine Auftragung der erhaltenen Anionenaustauschkapazität gegen den Gewichtsanteil des Lösungsmittels ist

in Abbildung 8.49 auf der vorherigen Seite gezeigt. Die dargestellte Abhängigkeit zeigt keinen linearen Verlauf. Die Ausbildung einer Phasengrenze wird durch die Differenz der Polaritäten der beteiligten Phasen und die Anwesenheit eines Tensides geprägt. Innerhalb dieser Syntheserieihe wurde die fluide Phase verändert, während angenommen wurde, dass die tensidische Eigenschaft und das unpolare Trägermaterial von dieser Änderung nicht beeinträchtigt werden. Im Falle des Tensids kann davon ausgegangen werden, allerdings gilt dies nicht für das verwendete Trägermaterial. Es handelt sich um ein poröses, aromatisches PS/DVB-Copolymer mit ausgeprägter Porenstruktur. Auf die Nachteile des Vorhandenseins einer Porenstruktur des Trägermaterials wurde schon eingegangen. Allerdings ist gerade das aromatische Netzwerk dieses Trägermaterials in der Lage, Lösungsmittel aufzunehmen. Diese lösen sich innerhalb der Struktur des Netzwerkes und beeinflussen die Polarität der unpolaren Phase. Ein ähnlicher Effekt konnte auch schon innerhalb der EVOII-Methode zur Erklärung herangezogen werden. Durch die Veränderung des Ethanolanteils in der fluiden Phase ändert sich auch die Konzentration des Ethanol innerhalb des Trägermaterials. So werden beide an der Ausbildung einer Phasengrenze beteiligten Phasen in der Polarität beeinflusst. Durch Erhöhung des Ethanolanteils wird die Polarität der fluiden Phase verringert, allerdings gleichzeitig die Polarität des Trägermaterials erhöht. Die Ausbildung der Phasengrenze wird verringert. Dadurch werden weniger Tenside auf der Oberfläche des Trägermaterials gebunden und die erhaltene Anionenaustauschkapazität nach Ausbildung der kovalenten Bindungen sinkt. Dennoch kann die Ethanolkonzentration nicht unter 10% Massenanteil gesenkt werden, da sonst keine stabile Suspension des Trägermaterials während der EVOIII-Methode gewährleistet ist.

Die hier gezeigte Untersuchung bezieht sich nur auf ein verwendetes Ionomer, das über einen besonders ausgeprägten hydrophilen Strukturteil verfügt. Dieses Ionomer toleriert von allen in diesem Kapitel beschriebenen isolierten Ionomeren am ehesten eine weniger ausgeprägte Phasengrenze. Ionomere, die über ein weniger ausgeprägtes tensidisches Verhalten verfügen, zeigen eine weitaus stärkere Abhängigkeit der Polarität der beiden Phasen.

Die Polarität der verwendeten fluiden Phase hat Einfluss auf die erhaltene Anionenaustauschkapazität. Mit sinkender Polarität des Lösungsmittels sinkt die erhaltene Anionenaustauschkapazität. Dies wird dadurch erreicht, dass die Ausbildung der Phasengrenze verringert wird. Es halten sich weniger Tenside innerhalb der Phasengrenze auf, die dazu genutzt wird, Ionomere radikalisch auf der Oberfläche eines Trägermaterials zu etablieren. Allerdings kann auf den Ethanolanteil nicht vollkommen verzichtet werden, da dieser zur Herstellung einer stabilen Suspension des Trägermaterials verwendet wird. Die EVOIII-Methode toleriert einen weiten Bereich der Variation des Ethanolanteils, sodass dieser nicht von großem Einfluss auf die erhaltenen Anionenaustauscher ist. Das Reaktionssystem kann daher als beständig gegenüber diesem Einfluss angesehen werden.

Einfluss der Synthesetemperatur

Bei der EVOIII-Methode handelt es sich um eine radikalische Addition eines Ionomers auf der Oberfläche eines unpolaren Trägermaterials. Die kovalente Bindung wird durch einen radikalischen Mechanismus ausgebildet. Die Radikale werden durch einen Radikalstarter dem Reaktionssystem zugeführt. Der Mechanismus der Autopolymerisation konnte in den vorangegangenen Kapiteln ausgeschlossen werden. Somit erfolgt die Bereitstellungen von Radikalen, die für die radikalische Addition benötigt werden, einzig durch den Radikalstarter. In der EVOIII-Methode der Funktionalisierung kommt Kaliumperoxodisulfat zum Einsatz, da dieses wasserlöslich ist und in dem üblicherweise verwendeten Temperaturbereich thermisch initialisiert werden kann. Die Konzentration der freigesetzten Radikale ist somit für die Umsetzungsrate der stöchiometrisch verlaufenden Reaktion ausschlaggebend. Dennoch hat die Temperatur nicht nur Einfluss auf den Radikalstarter, sondern auch auf die an der Reaktion beteiligten Lösungsgleichgewichte.

Zur Untersuchung des Einflusses der Reaktionstemperatur auf die erhaltenen Trägermaterialien wurden fünf Synthesen durchgeführt. Die Daten der Synthese sind in Tabelle 8.33 auf der nächsten Seite aufgeführt. Die Synthesebedingungen waren bis auf die Reaktionstemperatur identisch. Die Reaktionstemperatur wurde innerhalb von 303 bis 343 K variiert. Dies stellt den Bereich dar, in dem die Synthese überhaupt nur durchführbar ist. Oberhalb der maximalen Temperatur liegt sich der Siedepunkt des Azeotrops des Lösungsmittels und die

Tabelle 8.33: Daten der Synthese zur Untersuchung des Einflusses der Reaktionstemperatur auf die erhaltenen Anionenaustauscher. Die Synthesebedingungen sind bis auf die Reaktionstemperatur identisch. Diese wurde im Bereich von 303 bis 343 K variiert. * Anionenaustauschkapazität liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze der Messmethode.

ident _{Synthese}	DS54FS1	DS54FS2	DS54FS3	DS54FS4	DS54FS5
Trägermaterial	2,50 g	2,50 g	2,50 g	2,50 g	2,50 g
	P041005Bpc	P041005Bpc	P041005Bpc	P041005Bpc	P041005Bpc
Ionomersalz	FSDEMA	FSDEMA	FSDEMA	FSDEMA	FSDEMA
Menge / mg	400	400	400	400	400
KPS / mg	400	400	400	400	400
Reaktionstemperatur / K	343	333	323	313	303
Funktionalisierung	DEMA	DEMA	DEMA	DEMA	DEMA
ident _{Säule}	DS54FS1A	DS54FS2A	DS54FS3A	DS54FS4A	DS54FS5A
Kapazität / μequiv	115,0	89,1	22,3	< 2,0 *	< 1,8 *

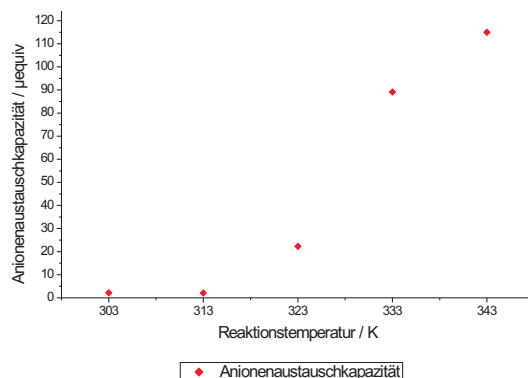


Abbildung 8.50: Auftragung der erhaltenen Anionenaustauschkapazität gegen die Reaktionstemperatur der Synthesen zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf Umsatzrate der Funktionalisierung der EVOIII-Methode.

untere Grenze dieser Untersuchung wird durch die thermische Initiierung des Radikalstarters begrenzt. Eine hohe Reaktionstemperatur begünstigt die Umsetzung der EVOIII-Methode, da dadurch die Reaktionszeiten minimiert werden können. Je geringer das Material einer mechanischen Belastung ausgesetzt ist, desto geringer fällt der Aufwand für eine spätere Aufarbeitung aus. Eine mechanische Beanspruchung ist durch das Rühren einer Suspension für Trägermaterialpartikel in einem Größenbereich von $4,6 \mu\text{m}$ gegeben. Die kurze Reaktionszeit des Trägermaterials ist einer der größten Vorteile der EVOIII-Methode, da eine zeit- und kosten- aufwändige Aufarbeitung entfällt, zumal die kurzen Reaktionszeiten zur Funktionalisierung den Zeitaufwand erheblich reduzieren.

Nachdem die Trägermaterialien zu Anionenaustauschern konfektioniert wurden, werden diese durch die Ionenchromatographie charakterisiert. Anschließend erfolgt die Bestimmung der Anionenaustauschkapazität. Die Ergebnisse der Kapazitätsbestimmung sind in Tabelle 8.33 aufgeführt. Abbildung 8.50 zeigt den Zusammenhang der erhaltenen Anionenaustauschkapazität gegen die Reaktionstemperatur der EVOIII-Methode zur Funktionalisierung von unpolaren Trägermaterialien. Die Trägermaterialien, die unterhalb einer Reaktionstemperatur von 313 K hergestellt worden sind, zeichnen sich durch eine ungewöhnliche Hydrophobizität aus und lassen sich nur schwer zu Anionenaustauschern konfektionieren. Dennoch wurden von allen Trägermaterialien Anionenaustauschersäulen zum Einsatz in der Anionenchromatographie erhalten.

Die Anionenaustauschkapazitäten liegen im Bereich von 115,0 bis 22,3 μequiv für Reaktionstemperaturen

oberhalb von 323 K. Darunter wird keine Anionenaustauschkapazität für die Anionenaustauscher erhalten. Dies wird durch Messungen in der Ionenchromatographie dieser Anionenaustauscher bestätigt. Alle ausgewählten Analyten koeluierten mit dem Totvolumensignal. Die erhaltenen Anionenaustauschkapazitäten verhalten sich im Bereich von 323 bis 343 K nicht linear. Mit sinkender Reaktionstemperatur wird exponentiell weniger Anionenaustauschkapazität erhalten. Dies geht einher mit der thermischen Initialisierung des Radikalstarters. Für die Methode der EVOIII-Funktionalisierung kommt Kaliumperoxodisulfat zum Einsatz. Dieser wird selbst bei den niedrigsten hier untersuchten Reaktionstemperaturen initiiert. Dieses Verhalten kann für die Herstellung von Latexpartikeln in der Emulsionspolymerisation ausgenutzt werden. Dort kommen üblicherweise niedrige Temperaturen bei langen Reaktionszeiten zum Einsatz. Latexpartikel unterliegen auf Grund ihrer Größe keinerlei mechanischer Belastung durch die langen Reaktionszeiten. Bei der EVOIII-Methode ist die Reaktionszeit ausschlaggebend. So würde auch eine signifikante Anionenaustauschkapazität bei niedrigen Temperaturen resultieren, allerdings durch die unvorteilhafte Anwendung langer Reaktionszeiten. Da die thermische Initiierung dem Gesetz von Arrhenius folgt, ist eine Verdoppelung bis Verdreifachung des Reaktionsumsatzes durch Erhöhung der Reaktionstemperatur von 10 K zu erwarten. Die Radikalstarterkonzentration für alle durchgeführten Synthesen ist mit $1429,1 \mu\text{mol}$ so hoch gewählt, dass diese keinen limitierenden Einfluss besitzen kann. Der Reaktionsumsatz ist bei Anionenaustauschern identisch mit der erhaltenen Anionenaustauschkapazität. Somit wird keine lineare Abhängigkeit der Anionenaustauschkapazität mit der Reaktionstemperatur erwartet.

Zusätzlich müssen Lösungsgleichgewichte mit in die Betrachtung des Einflusses der Reaktionstemperatur mit einbezogen werden. Die an der Reaktion beteiligten Lösungsgleichgewichte beeinflussen die erhaltene Anionenaustauschkapazität erheblich. So wurde bereits gezeigt, dass eine Änderung der Polarität der fluiden Phase die erhaltene Anionenaustauschkapazität erheblich beeinflussen kann. Zudem wird die Löslichkeit unterschiedlich polarer Phasen durch Erhöhung der Temperatur entscheidend verbessert. Diese Effekte können dafür verantwortlich gemacht werden, dass die Erhöhung von 333 auf 343 K nicht zu einer weiteren Verdoppelung der Anionenaustauschkapazität führt. Auf der anderen Seite kann die Erhöhung der Reaktionstemperatur auch nur zu so viel Anionenaustauschkapazität führen, wie durch die Ionomermenge vorgegeben wird. Dies stellt die Grenze des Systems dar.

Die Reaktionstemperatur der Funktionalisierung der EVOIII-Methode ist von Bedeutung auf die erhaltene Anionenaustauschkapazität. Durch die reduzierte thermische Initiierung bei niedrigen Temperaturen resultiert eine geringe Anionenaustauschkapazität. Dem Effekt kann durch Verlängerung der Reaktionszeit entgegengewirkt werden. Dies ist aber für diese Trägermaterialien aus Gründen der mechanischen Belastung nicht zu empfehlen. Sinnvoller erscheint die Durchführung bei maximaler Reaktionstemperatur, die durch den Siedepunkt der fluiden Phase vorgegeben wird. Dadurch lassen sich die Reaktionszeiten verringern und die Anionenaustauschkapazität, bei gleichzeitiger Verringerung der mechanischen Belastung, erhöhen. Die EVOIII-Methode der Funktionalisierung kann durch die Temperatur beeinflusst werden, allerdings werden die besten Ergebnisse bei einer Reaktionstemperatur von 343 K erhalten.

Einfluss der Funktionalisierung der Iomere auf die EVOIII-Funktionalisierung

Die EVOIII-Methode beschränkt sich jedoch nicht nur auf die Umsetzung eines Ionomers. Vielmehr sind unterschiedlichste Iomere für die Funktionalisierung einer unpolaren Oberfläche geeignet. Diese müssen bestimmte Voraussetzungen für diese Reaktionsführung erfüllen. Zum einen müssen diese eine Funktionalität tragen, die es den umgesetzten Ionomeren erlaubt, Anionenaustauschkapazität bereitzustellen. Zudem müssen die hier verwendeten Iomere eine tensidische Struktur aufweisen. Dies ist wichtig, damit die Iomere sich innerhalb der Phasengrenze aufhalten und regioselektiv etabliert werden können. Dazu müssen diese eine geeignete Möglichkeit der Ausbildung einer kovalenten Bindung besitzen. Die EVOIII-Methode im Rahmen dieser Arbeit befasst sich allerdings nur mit solchen Ionomeren, die über mindestens eine styrolartige Struktureinheit verfügen. Die Vinylgruppe des Styrols eignet sich zur Ausbildung einer kovalenten Bindung mit der Oberfläche eines Trägermaterials. Dennoch erlaubt dies eine weite Variation der zum Anionenaustausch geeigneten funktionellen Gruppen. Die Art der funktionellen Gruppen ist ausschlaggebend für die später erhaltene

Tabelle 8.34: Daten der Synthese zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher, klassischer Ionomere auf die Funktionalisierung der EVOIII-Synthese. Alle Synthesen wurden unter identischen Bedingungen mit unterschiedlichen Ionomeren durchgeführt. Die untersuchten Ionomere sind FSEDMA, FSDMEA und FSDMEA.

ident _{Synthese}	DR48FS	DR47FS	DR51FS
Trägermaterial	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P041005Bpc
Ionomersalz	FSDMEA	FSDMEA	FSEDMA
Molmasse M / g mol ⁻¹	271,8	241,8	211,7
Menge / mg	300	300	300
/ μmol	1103,7	1240,7	1417,1
KPS / mg	400	400	400
Funktionalisierung	DEMA	DMEA	EDMA
ident _{Säule}	DR48FSDMEA1	DR47FSDMEA2	DR51FSEDMA1
Kapazität / μequiv	41,9	56,6	72,0

Selektivität während einer chromatographischen Trennung. Somit kann durch Variation dieser Struktureinheit der Anionenaustauscher entscheidend beeinflusst werden. Zur Auswahl stehen hier eine Reihe von Aminien, die durch Substitution einer Chlormethylgruppe zu einer quartären Ammoniumgruppe als Struktureinheit eines Ionomers umgesetzt werden können. Die klassischen, üblicherweise verwendeten Amine sind EDMA, DMEA, DEMA und TEA, wobei Letzteres durch die Beschränkungen der Synthese eines Ionomers nicht isoliert werden kann. Zu den neuartigen Anionenaustauscherfunktionen, die in diesem Kapitel auch Erwähnung finden, gehört unter anderem TMEDA, das zu der Gruppe der Diamine gehört und zwei styrolartige Struktureinheiten trägt.

In diesem Kapitel soll allerdings nur untersucht werden, welchen Einfluss die Funktionalität des Ionomers auf die Umsetzung der EVOIII-Methode zur Funktionalisierung hat. Dazu wurden im Falle der klassischen funktionellen Gruppen drei identische Synthesen durchgeführt. Die Synthesen unterscheiden sich im eingesetzten Ionomer. Es kamen dabei die Ionomere FSEDMA, FSDMEA und FSDMEA zum Einsatz. Die Daten der Synthese sind in Tabelle 8.34 zu finden. Die Einwaage der Ionomere wurde konstant gehalten. Die sich unterscheidenden Molmassen sind ebenfalls in der Tabelle angegeben. Alle Synthesen führten zu Trägermaterialien, die zu Anionenaustauschern konfektioniert werden konnten. Die erhaltenen Anionenaustauscher wurden durch den Einsatz in der Ionenchromatographie charakterisiert und anschließend einer Kapazitätsbestimmung unterzogen. Die erhaltenen Anionenaustauschkapazitäten entsprechen der Umsatzrate der EVOIII-Funktionalisierung. Die erhaltenen Anionenaustauschkapazitäten für die verschiedenen Ionomere sind in Abbildung 8.51 auf der nächsten Seite gezeigt. Sie sind für die eingesetzten Ionomere liegen im Bereich von 72,0 bis 41,9 μequiv. Eine geeignete Auftragung dieses Zusammenhanges ist ebenfalls aus der Abbildung ersichtlich. Durch Einbezug der Molmassen kann die Umsatzrate der verschiedenen Monomere bestimmt werden. Diese liegt für alle untersuchten, klassischen Ionomere im Bereich von 10%. Damit unterscheidet sich die hier gezeigte Untersuchung der EVOIII-Methode deutlich von der EVOII-Methode. In dieser lagen die Umsatzraten um eine Größenordnung niedriger.

Da Ionomere einen tensidischen Charakter aufweisen müssen, um erfolgreich durch die EVOIII- oder EVOII-Methode umgesetzt zu werden, stabilisieren sie gleichzeitig auch die unpolaren Bestandteile unter Minimierung der Oberflächenspannung als treibende Kraft. Dadurch wird ein großer Anteil der Ionomere, die für die Ausbildung der Phasengrenze zur Etablierung von Anionenaustauscherfunktionen benötigt werden, durch die Stabilisierung unpolarer Bestandteile dem Reaktionssystem entzogen. Diese sind nicht mehr an dem Reaktionssystem der Funktionalisierung der EVOII-Methode beteiligt. Dadurch sinkt die Umsatzrate der EVOII-Methode. Die erhaltene Anionenaustauschkapazität ist daher niedriger. Diesem Effekt kann durch Erhöhung verschiedener Konzentrationen entgegengewirkt werden, so geschehen durch Erhöhung der Radikalstarterkonzentration.

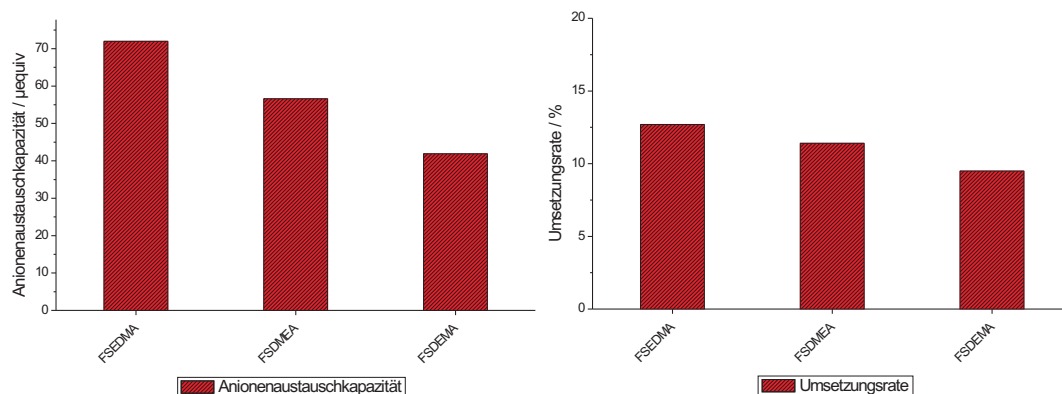


Abbildung 8.51: Vergleich unterschiedlicher Funktionalisierungen der verwendeten Ionomere durch die Umsetzung der EVOIII-Methode im Vergleich. Links: Erhaltene Anionenaustauschkapazität für verschiedene Amine. Rechts: Umsetzungsrate unter Berücksichtigung der Molmassen für verschiedene Amine.

Bei der EVOIII-Methode wird allerdings ein aufgereinigtes Ionomersalz der Reaktion zugeführt. Das Ionomer belegt die Oberfläche eines Trägermaterials und muss keine weiteren Bestandteile der fluiden Phase zusätzlich stabilisieren. Dadurch steigt die Umsatzrate. Nicht alle Ionomere können kovalente Bindungen mit dem Trägermaterial eingehen. Dazu ist es notwendig, dass auf das Ionomer ein freies Radikal übertragen wurde. Zudem muss das Ionomer die Oberfläche des Trägermaterials so belegen, dass es sich mit der zur kovalenten Bindung nötigen Vinylgruppe in der Nähe einer im Trägermaterial inkorporierten Vinylgruppe befindet. Da die Belegung der Oberfläche nicht willkürlich, sondern unter einer Anordnung erfolgt, die durch die elektrostatische Abstoßung der ladungstragenden Funktionen der Ionomere vorgegeben wird, kann nicht jedes reaktive Ionomer zur Ausbildung einer kovalenten Bindung führen. Dadurch sinkt die Umsatzrate drastisch. Eine Umsatzrate von 10% ist somit unter diesen Gesichtspunkten als hoch für den Reaktionsverlauf einzuschätzen.

Die EVOIII-Methode zur Funktionalisierung von unpolaren Oberflächen ist allerdings nicht auf die klassischen Funktionalisierungen beschränkt. Vielmehr eignet sich die EVOIII-Methode gerade für die Umsetzung neuartiger Funktionalitäten zur Herstellung von Anionenaustauschern mit ungewöhnlichen Selektivitäten. Unter den Vertretern dieser Klasse befindet sich das FSTMEDA. Bei diesem Ionomer handelt es sich um ein Ionomer, das zwei durch ein Diamin verbundene Monomereinheiten trägt. Dadurch entstehen zwei Anionenaustauscherfunktionen, deren Abstand durch den C₂-Kettenabstand definiert ist. Die speziellen Eigenschaften dieses Ionomers finden schon in Kapitel 8.3.2 auf Seite 166 Erwähnung. FSTMEDA kann durch die vorhandenen zwei styrolartigen Struktureinheiten und die Flexibilität der Kettenstruktur auf zwei Arten mit der Oberfläche eines Trägermaterials kovalent gebunden werden. Zum einen ist es diesem Ionomer möglich, in analoger Weise zu den klassischen Ionomeren mit einem Trägermaterial unter Ausbildung einer kovalenten Bindung zu reagieren. Dies führt zu ähnlichen Struktureinheiten wie die radikalische Addition von klassischen Ionomeren unter Beibehaltung der C_∞-Symmetrie entlang der z-Achse des Ionomers. Andererseits könnte das Ionomer auch mit beiden terminalen Enden unter Ausbildung zweier kovalenter Bindungen auf der Oberfläche des Trägermaterials reagieren. Dies würde, wie schon gezeigt, zu einer C₂-Symmetrie entlang der z-Achse führen, unter anderem wahrscheinlich auch zur Ausbildung von Domänenstrukturen auf der Oberfläche des Trägermaterials durch die Verringerung der Symmetrie dieser Austauscherfunktion. Gerade diese Ionomere sind unter den Gesichtspunkten der Selektivität besonders interessant, da zum Beispiel diaminische Anionenaustauscherfunktionen mit kurzen Kettenabständen unter Ausbildung einer Elektroselektivität von Sulfat zu einer erhöhten Retention dieses Anions führen. Dieser Effekt kann nicht auf die erhöhte Hydratation der Anionenaustauscherfunktion zurückzuführen sein, da dies auch die Retention von Phosphat in ähnlicher Weise beeinflussen würde. Folglich müssen elektronische Gründe vorhanden sein.

Dennoch ist es schwierig, auf einer Oberfläche eines Trägermaterials eine bestimmte Konformation eines Io-

Tabelle 8.35: Daten der Synthese zur Untersuchung des Einflusses eines Ionomers mit neuer Anionenaustauscherfunktionalität auf die Funktionalisierung der EVOIII-Synthese. Als Vergleich dient ein klassisches Ionomer mit ähnlicher Polarität. Das untersuchte Ionomer wurde durch Umsetzung mit TMEDA erhalten.

ident _{Synthese}	DS46FS	DR51FS
Trägermaterial	2,50 g	2,50 g
	P041005Bpc	P041005Bpc
Ionomersalz	FSDVBA	FSEDMA
Molmasse M / g mol ⁻¹	421,5	211,7
Menge / mg	300	300
/ μmol	711,7	1417,1
KPS / mg	400	400
Funktionalisierung	TMEDA	EDMA
ident _{Säule}	DS46FSTMEDA	DR51FSEDMA1
Kapazität / μequiv Säule ⁻¹	128,8	72,0

nomers aufzuklären. Anhaltspunkte können durch die Untersuchung der Umsatzrate gewonnen werden. Da die betrachteten Ionomere in etwa die gleiche Umsatzrate aufweisen, können diese miteinander verglichen werden. Dazu wurde das Anionenaustauschermaterial DS46FSTMEDA hergestellt und mit der analogen, einfach funktionalisierten Anionenaustauscherfunktion FSEDMA verglichen. Die Daten der Synthese zur Untersuchung des Einflusses neuartiger Ionomere auf die EVOIII-Methode sind in Tabelle 8.35 aufgeführt. Die Synthese erfolgte unter identischen Bedingungen, wie alle in diesem Kapitel vorgestellten Synthesen. Dadurch ist es von Wichtigkeit, die Molmasse des Ionomers FSTMEDA zu beachten, da es sich nicht um äquimolare Einsatzmengen handelte. Das erhaltene Trägermaterial wurde zu einem Anionenaustauscher konfektioniert und charakterisiert. Auf die Ergebnisse der chromatographischen Messungen soll hier nicht weiter eingegangen werden. Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse hinreichend erläutert.

FSTMEDA und FSEDMA weisen eine ähnliche Struktur und Polarität auf. Beide verfügen über denselben Anteil styrolartiger Struktureinheiten pro Anionenaustauschfunktionalität und zwei identische Alkylsubstituenten an dem quartären Ammoniumion. Der strukturelle Unterschied beider Ionomere liegt in der verbrückenden Einheit. Im Gegensatz zu FSTMEDA besitzt EDMA einen unfunktionalisierten Ethylrest. Dennoch ist dieses Ionomer im Gegensatz zu den ethoxysubstituierten Ionomeren dem Ionomer FSTMEDA an Polarität am ähnlichsten. Ein Vergleich der erhaltenen Anionenaustauschkapazitäten ist in Abbildung 8.52 auf der nächsten Seite gezeigt. Im Gegensatz zu der Synthese DR51FSEDMA1, bei der eine Anionenaustauschkapazität von 72,0 μequiv erhalten wurde, zeigt der Anionenaustauscher DR46FSTMEDA eine vergleichbare Anionenaustauschkapazität mit 128,8 μequiv. Allerdings ist zu bedenken, dass zwar die Anionenaustauschkapazität annähernd doppelt so hoch ist, aber die erhaltene Kapazität auf Grund der Divalenz halbiert werden muss, um die Umsatzzraten zu vergleichen. Daraus ergibt sich, dass die Umsatzrate von FSTMEDA durch die radikalische Addition mit der von FSEDMA annähernd doppelt so hoch liegt. Dies geht einher mit der Betrachtung, dass FSTMEDA über zwei zur kovalentne Bindung fähigen Funktionalitäten aufweist. Die erhaltene Funktionalisierungsdichte beider Trägermaterialien ist identisch.

Die Konformation des FSTMEDA scheint der einfach gebundenen Ionomerform zu gleichen. Dies kann aus der Umsatzrate geschlossen werden, da diese Konformation eine gleichartige Belegung des Trägermaterials hervorruft, da nicht mehr Raum auf der Oberfläche eines Trägermaterials beansprucht wird. Auch die elektrostatische Abstoßung dürfte durch die gestreckte Konformation in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Somit ist die erhaltene doppelt so hohe Umsatzrate ein Indiz dafür, dass beide Doppelbindungen unter identischer Kinetik umgesetzt werden konnten, somit beide zur einfachen Bindung des Ionomers beigetragen haben.

Im Gegensatz dazu würde die an beiden terminalen Enden gebundene Konformation zu einem erhöhten Raumanspruch führen. Zusätzlich führt eine Ausbildung einer Domänenstruktur, die durch die elliptisch beanspruchte

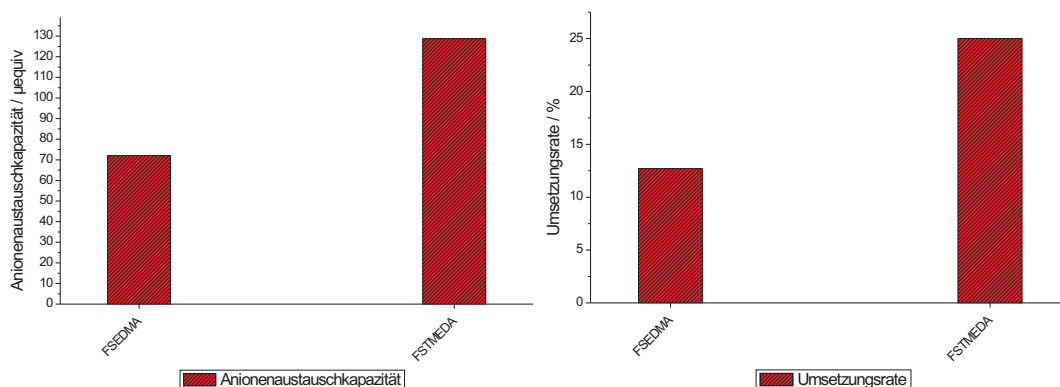


Abbildung 8.52: Vergleich unterschiedlicher Funktionalisierungen des klassischen Ionomers FSEDMA gegen eine polyaminische Struktur des FSTMEDA mit zwei Anionenaustauscherfunktionen durch die Umsetzung der EVOIII-Methode im Vergleich. Links: Erhaltene Anionenaustauschkapazität für die verschiedenen Amine. Rechts: Umsetzungsraten unter Berücksichtigung der Molmassen und Anzahl der Anionenaustauscherfunktionen für die verwendeten Amine.

Fläche auf der Oberfläche eines Trägermaterials benötigt wird, eher zu einer Minderung der Umsatzrate durch sterische oder elektrostatische Hinderung. Allerdings kann die Untersuchung der Umsatzrate keine endgültige Klärung dieses Effektes liefern. Dennoch ist zu bedenken, dass es eher unwahrscheinlich ist, dass beide Ionomere kovalent gebunden werden. Dies würde voraussetzen, dass beide Vinylgruppen reaktiv sind und in einem Radius, der dem Kettenabstand entspricht, eine weitere Doppelbindung zur kovalenten Bindung auf der Oberfläche vorhanden ist.

Die EVOIII-Methode zeigt für alle untersuchten Ionomere eine Umsatzrate, die im Bereich von 10% pro Vinylgruppe liegt. Dies gilt nicht nur für die klassischen Ionomere, deren Austauscherfunktionalitäten üblicherweise in der Anionenchromatographie Verwendung finden, sondern auch für die im Rahmen dieser Arbeit erstmals untersuchten, neuartigen Anionenaustauscherfunktionen. Obwohl diese die prinzipielle Möglichkeit zur Mehrfachausbildung kovalenter Bindungen auf der Oberfläche eines Trägermaterials besitzen, entsprechen die erreichten Umsatzraten eher dem Fall nur einer kovalenten Bindung. Die EVOIII-Methode eignet sich nicht nur zur Herstellung von Anionenaustauschern unter Verwendung der klassischen Funktionalisierung, sondern auch zur Etablierung neuartiger Anionenaustauschfunktionalitäten, die über konventionelle Synthesen nur schwer zugänglich sind.

8.3.4 Chromatographische Eigenschaften

Die Untersuchung der chromatographischen Eigenschaften dieser Anionenaustauscher ist von größter Wichtigkeit. Nicht nur durch eine erfolgreiche Synthese wird ein Anionenaustauscher hergestellt, eine weitere Bedingung ist die Eignung dieser in der Anwendung. Im Falle dieser Anionenaustauscher ist die Eignung in der suppressierten Anionenchromatographie von hohem Interesse. Die erhaltenen Anionenaustauscher müssen eine geeignete Selektivität aufweisen, robust gegen äußere Einflüsse sein und eine hohe Trennleistungen besitzen[172]. Diese sind Voraussetzungen für den erfolgreichen Einsatz eines neuen Anionenaustauschers in der Anionenchromatographie. Zusätzlich werden in diesem Kapitel theoretische Aspekte der erhaltenen Anionenaustauscher untersucht. Diese sind zur Aufklärung der vorliegenden Wechselwirkung von äußerstem Interesse, da es sich bei den durch die EVOIII-Methode hergestellten Anionenaustauscher um einen neuen Typ handelt, der entscheidende Verbesserung in der Signalsymmetrie liefert. Dies ist grundsätzlich auf eine bisher nie erzielte Regioselektivität zurückzuführen und nicht, wie in der Literatur öfters erwähnt, durch sekundäre π - π -Wechselwirkungen[129, 32].

Chromatographische Eigenschaften verschiedener Funktionalisierungen

Die EVOIII-Methode eignet sich vor allem durch die Toleranz verschiedener Ionomere gegenüber den Synthesebedingungen für die Herstellung von Anionenaustauschern verschiedener Funktionalisierungen. Die unterschiedlichen Funktionalisierungen werden bei konventionellen Anionenaustauschern durch die quantitative Umsetzung präfunktioneller Gruppen durch tertiäre Amine erhalten. Durch die EVOIII-Synthese entfällt der Syntheseschritt der Funktionalisierung nach der Reaktion, das Ionomer stellt die Funktionalität bereit. Die für die klassischen Ionomere verwendeten Funktionalitäten sind identisch mit denen, die bei konventionellen Anionenaustauschern zum Einsatz kommen. Diese unterscheiden sich hauptsächlich in der Polarität der entstehenden quartären Ammoniumgruppe. Ausgehend von einem unpolaren Amin, EDMA mit einem Ethyl- und zwei Methylsubstituenten, werden diese sukzessive durch Ethoxysubstituenten substituiert. Durch die Einführung polarer Reste an die quartäre Ammoniumgruppe entstehen polarere Anionenaustauscherfunktionen. Damit geht einher, dass sich die Hydratation der Anionenaustauscherfunktion ändert. In der Reihe EDMA, DMEA, DEMA bis TEA erhöht sich die Polarität zunehmend. Durch die erhöhte Polarität und die vergrößerte Hydratation verschiebt sich die Selektivität der Anionenaustauscher in Bezug auf die Anionengruppe der leicht polarisierbaren und divalenten Anionen zunehmend.

Zum Vergleich unterschiedlicher Funktionalisierungen wurden Anionenaustauscher mit verschiedenen Anionenaustauscherfunktionalitäten verglichen. In diesem Vergleich sollen aber nur diejenigen Beachtung finden, die als klassische Ionomere eingestuft werden. Die neuartigen Ionomere, die durch Substitution von Di- und Triaminen hergestellt wurden, finden in dem folgendem Kapitel Beachtung. Zum Vergleich wurden die chromatographischen Ergebnisse der Anionenaustauscher DR48FSDMA1, funktionalisiert mit einem DEMA analogen Ionomer, DR47FSDMEA2, funktionalisiert mit einem DMEA analogen Ionomer, und DR51FSEDMA1, das ein Analogon zur Funktionalisierung mit EDMA ist, miteinander verglichen. Die erhaltenen Ergebnisse der chromatographischen Messung sind in Tabelle 8.36 auf der nächsten Seite aufgeführt. Alle untersuchten Anionenaustauscher zeigen eine gute Auflösung des Fluorid- vom Totvolumensignal. Die Auflösung ist so groß, dass Fluorid, im Gegensatz zu den bekannten pellikularen Anionenaustauschern, nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ analysiert werden kann. Durch diese Eigenschaft zeichnen sich nicht nur die durch die EVOIII-Methode erhaltenen Anionenaustauscher, sondern auch die durch die EVOII-Methode synthetisierten Anionenaustauschersäulen zum Einsatz in der suppressierten Anionenchromatographie aus. Die hier verglichenen Anionenaustauscher sind nicht identisch in der erhaltenen Anionenaustauschkapazität. Da diese unter vergleichbaren chromatographischen Bedingungen charakterisiert worden sind, stellen die in der Tabelle angegebenen Daten nicht die unter optimalen Bedingungen erhältlichen Ergebnisse dar. Die erhaltenen chromatographischen Ergebnisse sind nur zum Vergleich geeignet und nur unter Berücksichtigung der sich unterscheidenden Anionenaustauschkapazität vergleichbar. Die erhaltenen Chromatogramme zeigen die typischen Selektivitäten und das typische Retentionsverhalten für die hergestellten Anionenaustauscher.

Die Funktionalisierung mit dem in dieser Untersuchung benutzten unpolarstem Amin zeigt ebenfalls ein vergleichbares Retentionsverhalten, wie das eines konventionell hergestellten und mit EDMA funktionalisierten Trägermaterials. Das Chromatogramm des Anionenaustauschers DR51FSEDMA1 ist in Abbildung 8.53 auf der nächsten Seite gezeigt. Die Funktionalisierung mit FSEDMA durch die EVOII-Methode führt zu einer chemisch identischen Anionenaustauscherstruktur wie eine konventionelle Funktionalisierung. Diese würde durch eine Chloromethylierung des aromatischen Netzwerkes mit anschließender Funktionalisierung durch EDMA als tertiäres Amin realisiert werden. Die daraus erhaltene Struktureinheit ähnelt dem des Ionomers FSEDMA. So sind auch die chromatographischen Ergebnisse dieses Anionenaustauschers typisch für die Funktionalisierung durch EDMA, unabhängig von der Synthese, die entweder durch die EVOII-, EVOIII- oder eine herkömmliche Oberflächenfunktionalisierungsmethode erreicht werden kann. Allerdings bei letzterer, bedingt durch die nicht vorhandene Regioselektivität, mit weitaus schlechterer Effizienz. Die Retentionsreihenfolge unter den verwendeten Bedingungen sind für Anionenaustauscher dieser Kapazität und Funktionalisierung typisch. Die divalenten Anionen können mit den wenig hydratisierten Anionenaustauscherfunktion nur in geringem Maße wechselwirken und werden daher auf dem Anionenaustauscher während einer chromatographischen Messung weniger retardiert. Dadurch ergibt sich die Retentionsreihenfolge zu der üblichen Reihenfolge monovalenter

Tabelle 8.36: Erhaltene chromatographische Ergebnisse der identischen Umsetzung unterschiedlicher Ionensalze, Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹, Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm. Oben: DR48FSDMA1, Anionenaustauschkapazität: 41,9 µequiv. Mitte: DR47FSDMEA2, Anionenaustauschkapazität: 56,6 µequiv. Unten: DR51FSEDMA1, Anionenaustauschkapazität: 72,0 µequiv.

DR48FSDMA1	F ⁻	Acetat	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Propiat	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	0,56	1,06	1,26	1,94	2,63	2,95	3,88	4,18	4,34
TP m ⁻¹	13948	9327	27310	20888	10876	22421	16000	26204	30183
Asymmetrie A _S	1,77	1,88	1,42	1,51	1,99	1,64	2,24	1,15	1,20
Retentionsfaktor k'	0,52	1,06	1,26	1,94	2,63	2,95	3,88	4,18	4,34
Selektivitätskoeffizient	1,89	1,19	1,54	1,36	1,12	1,32	1,08	1,04	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$									
DR47FSDMEA2	F ⁻	Acetat	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Propiat	Br ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	0,54	1,20	1,70	2,72	2,94	4,61	4,66	6,36	6,46
TP m ⁻¹	15628	11061	27088	20910	11050	18886	25737	12969	27985
Asymmetrie A _S	1,67	2,02	1,28	1,63	2,01	1,81	1,10	2,64	1,12
Retentionsfaktor k'	0,50	1,12	1,59	2,54	2,75	4,31	4,36	5,94	6,04
Selektivitätskoeffizient	2,22	1,42	1,60	1,08	1,57	1,01	1,36	1,02	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$									
DR51FSEDMA1	F ⁻	Acetat	Cl ⁻	Propiat	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻
Retention t _S / min	0,69	1,29	2,36	3,05	3,84	4,80	6,86	7,26	11,21
TP m ⁻¹	14814	11618	25368	11554	19426	22825	24965	15664	9740
Asymmetrie A _S	1,62	1,94	1,46	1,94	1,72	1,33	1,41	1,94	2,74
Retentionsfaktor k'	0,64	1,21	2,21	2,85	3,59	4,49	6,41	6,79	10,48
Selektivitätskoeffizient	1,87	1,83	1,29	1,26	1,25	1,43	1,06	1,54	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$									

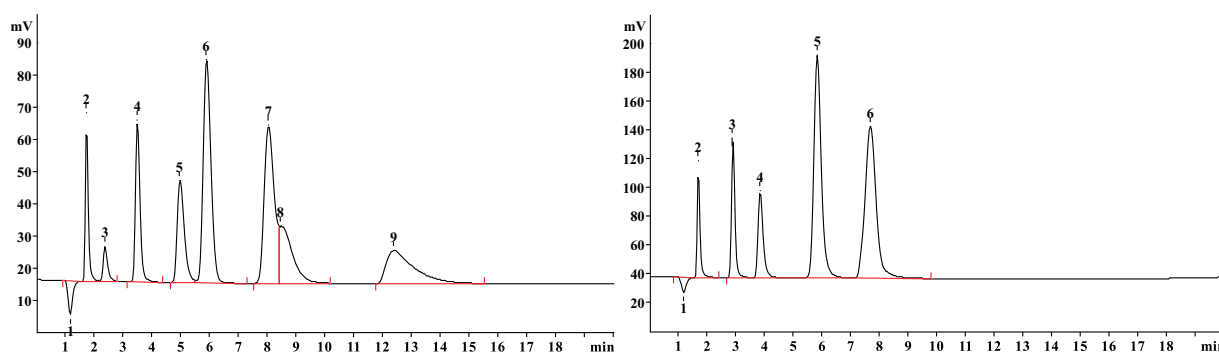


Abbildung 8.53: Chromatographische Messungen ausgewählter Anionen durch Anionenchromatographie dieser Syntheserieihe. Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm. Links: DR51FSEDMA1, Anionenaustauschkapazität: 72,0 µequiv, 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Acetat, 4 - Chlorid, 5 - Nitrit, 6 - Phosphat, 7 - Sulfat, 8 - Bromid, 9 - Nitrat. Rechts: DR47FSDMEA2, Anionenaustauschkapazität: 56,6 µequiv, 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Chlorid, 4 - Nitrit, 5 - Bromid, 6 - Nitrat, Sulfat.

Anionen, gefolgt von $\text{PO}_4^{3-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{Br}^- < \text{NO}_3^-$. Zusätzlich zeigt die Funktionalisierung mit FSEDMA für leicht polarisierbare Anionen, wie Bromid und Nitrat, keine ideal gaußförmigen Signale. Dies ist nicht etwa darin begründet, dass diese Anionen mit dem aromatischen Netzwerk wechselwirken können, wie es fälschlicherweise in der Literatur erklärt wird [129, 32] und eindeutig durch Untersuchung dieser Phasen an Hand des Retentionsmodelles und der daraus entwickelten pellikularen Anionenaustauscher (siehe Kapitel 10.1 auf Seite 255) ersichtlich ist, sondern dass dies ein Effekt der Regioselektivität ist. Für die Signalsymmetrien der untersuchten Anionenaustauscher, aber auch aller anderen Anionenaustauschertypen, ist es von besonderer Wichtigkeit, dass die Hydratation der Anionenaustauschergruppen über ein identisches Maß verfügen. Je größer der Bereich der Hydratationsunterschiede, desto mehr verringert sich die Signalsymmetrie. Dies betrifft vor allem die leicht polarisierbaren Anionen, wie Bromid und Nitrat, allerdings auch Anionen, wie Perchlorat und Iodid, die im Rahmen dieser Arbeit nicht gesondert untersucht worden sind. Das Ionomer FSEDMA führt zu unterschiedlichen Hydratationen der Anionenaustauscherfunktionen. Dies ist darin begründet, dass FSEDMA einen nicht so stark ausgeprägten tensidartigen Charakter aufweist. Bedingt durch die unpolare Anionenaustauscherfunktion ist dieses Ionomer nur schwach hydrophil, so dass es zum einen weiter in die Porenstruktur eines Anionenaustauschermaterials eindringen kann, zum anderen aber mit dem lipophilen terminalen Ende auch Bindungen mit dem aromatischen Netzwerk eingehen kann, die nicht direkt auf der Oberfläche, sondern auch darunter liegen können. Der Effekt ist allerdings beschränkt, da die positive Ladung der Ammoniumgruppe das Eindringen in die Oberfläche stark limitiert. Allerdings wird somit der Abstand der Anionenaustauscherfunktion zur Oberfläche variiert und somit auch die Hydratation der Anionenaustauscherfunktion. Dieser Effekt, so gering dieser auch erscheint, führt zu Verringerungen der Signalsymmetrien. Dies erklärt auch, warum gerade oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher eine so geringe Signalsymmetrie aufweisen. Bei kommerziellen Verfahren kommen üblicherweise nur unpolare Substanzen zum Einsatz, die keinerlei Regioselektivität aufweisen. Selbst die Verbesserung durch Verwendung von Spacern, die den Abstand von der Oberfläche eines Trägermaterials vergrößern sollten, zeigte keine Beseitigung des Effektes. Dies ist darin begründet, dass der Effekt selbst nicht beseitigt wird, der Abstand variiert immer noch durch die Fixierung des Spacers mit unterschiedlicher Eindringtiefe, allerdings ist die Auswirkung dieses Effekts mit steigendem Abstand zur Oberfläche des Trägermaterials geringer. Durch die EVOIII-Methode unter Verwendung ausgeprägter tensidischer Strukturen wird dieser Effekt beseitigt. Der Anionenaustausch findet zwar immer noch sehr nahe an der Oberfläche statt, wo der Effekt der Hydratation maßgeblich von dem Abstand zur Oberfläche vorgegeben wird, allerdings ist dieser Abstand hinreichend über alle Anionenaustauscherfunktionen identisch.

Das erhaltene Chromatogramm des Anionenaustauschers DR47FSDMEA2 ist ebenfalls in Abbildung 8.53 auf der vorherigen Seite gezeigt. Auch dieser Anionenaustauscher zeigt eine gute Auflösung des Fluoridsignals von dem Totvolumensignal. Die Auflösung ist ausreichend für eine qualitative und quantitative Analyse. Die Anionenaustauscherfunktionen besitzen die Funktionalisierung DMEA. DMEA gehört damit zu den Austauscherfunktionen mit gesteigerter Polarität. Dadurch verfügt diese Anionenaustauscherfunktion über eine höhere Hydratation als EDMA-Funktionalisierungen. Durch die Erhöhung der Hydratation verbessert sich die Wechselwirkung mit divalenten Anionen. Diese erfahren eine erhöhte Retention der divalenten Anionen gegenüber den Austauschern mit EDMA als Funktionalisierung. Dadurch ergibt sich eine Retentionsreihenfolge von $\text{PO}_4^{3-} = \text{Br}^- < \text{SO}_4^{2-} = \text{NO}_3^-$. Die Koelution der beiden Anionenpaare kann durch leichte Erhöhung der Anionenaustauschkapazität oder durch geringfügige Verringerung der Elutionsstärke vermieden werden. Divalente Anionen reagieren auf die Veränderung der genannten Parameter stärker als die leicht polarisierbaren nach dem Retentionsmodell. Somit stellt die hier gezeigte Retentionsreihenfolge keine allgemein gültige dar, sondern die, die unter den zur Untersuchung verwendeten Vergleichsbedingungen resultiert. Üblicherweise wird durch Veränderung der Parameter in die erläuterte Richtung Phosphat zwischen Bromid und Nitrat retardiert und Sulfat erst nach Nitrat. Eine weitere Steigerung der Anionenaustauschkapazität oder Verringerung der Elutionsstärke würde zwar die Retentionsreihenfolge noch weiter verschieben, allerdings sind die Anionenaustauscher zum Einsatz in der Ionenchromatographie unter diesen Bedingungen nicht mehr geeignet. Entweder wird durch Verringerung der Elutionsstärke des Eluenten eine Messzeit eines chromatographischen Verlaufes benötigt, die in keiner Relation zu der erhaltenen Information steht, oder aber die Anionenaustauschkapazität bedingt zu lange Retentionszeiten. Beide Fälle sind nicht erstrebenswert, obwohl die Selektivität durch diese Möglichkeiten in einem weiten Bereich einstellbar wäre. Zudem zeigt der Anionenaustauscher für die erhaltenen Signalsymme-

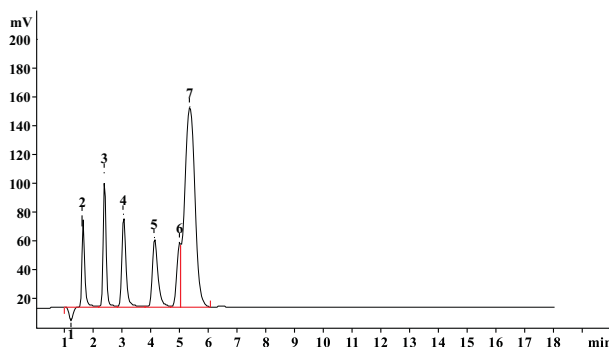


Abbildung 8.54: Chromatographische Messungen ausgewählter Anionen durch Anionenchromatographie dieser Syntheserieihe. Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm. DR48FSDEMA1, Kapazität: 41,9 μ equiv, 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Chlorid, 4 - Nitrit, 5 - Bromid, 6 - Nitrat, 7 - Phosphat, Sulfat.

trien eine Verbesserung gegenüber den Anionenaustauschern, die über eine weniger polare Funktionalisierung verfügen. Dies ist ebenfalls auf die erhöhte Polarität zurückzuführen. Die Polarität hat zwar Einfluss auf die elektrostatischen Wechselwirkungen der Anionen mit der funktionellen Gruppe, allerdings lassen sich hiermit keine verbesserten Signalsymmetrien erklären. Die Polarität besitzt zudem einen großen Einfluss auf die Ausbildung des tensidischen Charakters des Ionomers, der für die Regioselektivität der Funktionalisierung der EVOIII-Methode benötigt wird. Durch Erhöhung der Polarität der hydrophilen Struktureinheit wird die Beladung der Oberfläche durch die Phasengrenze homogener, die Iomere können in weitaus verringertem Maße in das Trägermaterial eindringen. Dadurch erhalten die etablierten Anionenaustauscherfunktionen eine homogene Hydratisierung durch den identischen Abstand dieser zur Oberfläche des Trägermaterials. Dies bedingt eine Verbesserung der Signalsymmetrie, wie sie durch Verwendung des Ionomers FSDMEA auch ersichtlich ist.

Eine noch höhere Polarität weist nur noch das Ionomer FSDEMA auf. TEA, das auch häufig für sehr polare Anionenaustauscherfunktionen verwendet wird, kann unter den Bedingungen der Synthese der Iomere nicht erhalten werden. Dieses ist zu unreaktiv unter den milden Bedingungen der Iomersynthese. FSDEMA ist allerdings mit zwei Ethoxygruppen als Substituenten der quartären Ammoniumgruppe hinreichend polar. Dadurch kann es eine ausgeprägte Hydratation erreichen, die es ermöglicht, divalente Anionen in einem noch stärkerem Maße zu retardieren, als die schon vorgestellten FSEDMA und FSDMEA. Die erhaltene chromatographische Messung einer Lösung aus acht Analyten ist in Abbildung 8.54 dargestellt. Der Anionenaustauscher DR48FSDEMA1 zeigt ebenfalls eine sehr gute Auflösung für Fluorid vom Totvolumensignal. Die erhaltene Retentionsreihenfolge für divalente und leicht polarisierbare Anionen ist $\text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{SO}_4^{2-}$. Die so erhaltene Selektivität ist vergleichbar mit Anionenaustauschertypen identischer Funktionalisierung. Dies gilt unabhängig von der Art des verwendeten Aufbaus. Sowohl oberflächenfunktionalisierte, als auch pelliculare Anionenaustauscher auf Basis von Latexpartikeln zeigen diese Retentionsreihenfolge. Die Retentionsreihenfolge wird dadurch hervorgerufen, dass durch die hohe Hydratation der funktionellen Gruppe die Wechselwirkung mit divalenten Anionen weiter verbessert wird. Dadurch ergibt sich ein Retentionsschema von monovalenten Anionen vor den leicht polarisierbaren vor den divalenten Anionen. Aus dem Chromatogramm wird allerdings ersichtlich, dass die für den Vergleich herangezogenen chromatographischen Bedingungen nicht optimal sind. Der Anionenaustauscher besitzt eine Anionenaustauschkapazität von 41,9 μ equiv. Die gewählten chromatographischen Bedingungen führen zu Koelution der untersuchten Analyten. Allerdings würde durch Verringerung der Elutionsstärke oder Erhöhung der Anionenaustauschkapazität die Retentionsreihenfolge nur noch eindeutiger werden. Somit kann die Retentionsreihenfolge als typisch für die Verwendung von DEMA als Funktionalisierung der Iomere zur Herstellung von Anionenaustauschern nach der EVOIII-Methode angesehen werden.

Der Vergleich der untersuchten Anionenaustauscher miteinander ist auf Grund der gewählten identischen chro-

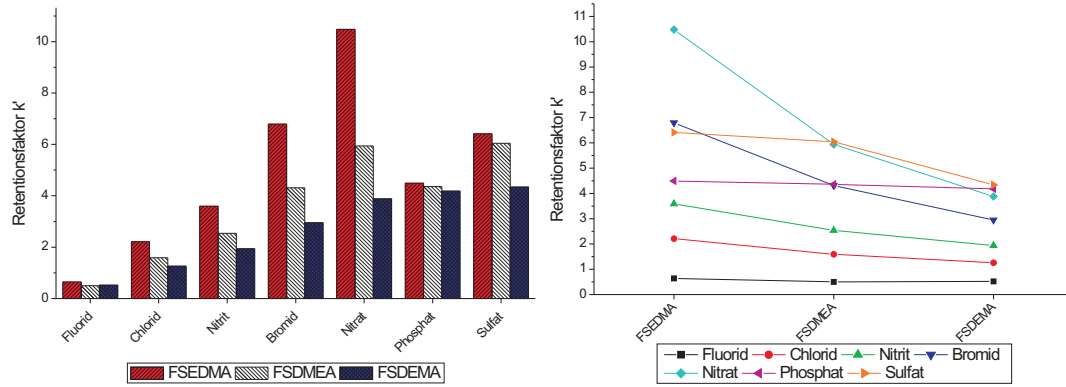


Abbildung 8.55: Verschiedene Funktionalitäten der Ionomere im Vergleich. Links: Retentionsfaktoren für ausgewählte Anionen auf, durch unterschiedliche Ionomere funktionalisierten, Anionenaustauschern. Rechts: Auftragung der Retentionsfaktoren der Anionen gegen die unterschiedlichen Ionomere. Die untersuchten Anionenaustauscher besitzen keine identischen Anionenaustauschkapazitäten.

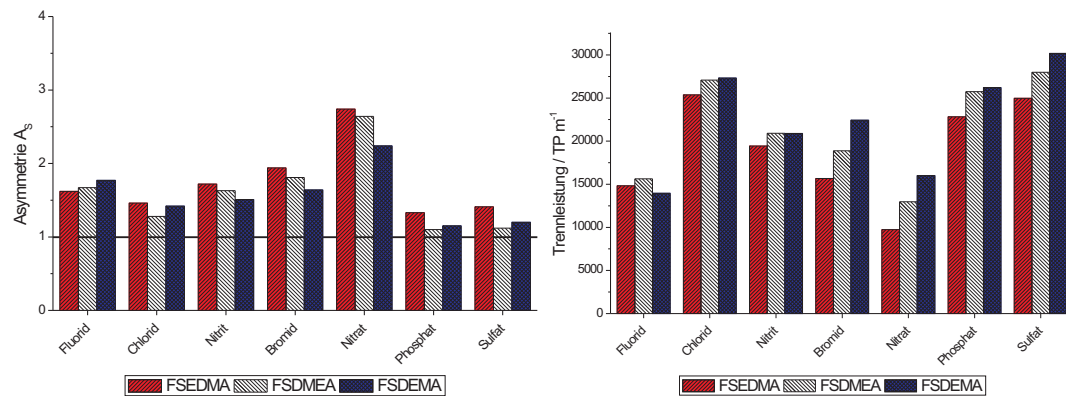


Abbildung 8.56: Vergleich chromatographischer Daten ausgewählter Anionen im Vergleich zu der untersuchten Funktionalisierung. Links: Signalasymmetrie der Anionen. Rechts: Trennleistung ausgewählter Anionen. Die hier gezeigten Ergebnisse fanden unter nicht für die einzelnen Anionenaustauscher optimierten, sondern unter einheitlichen Bedingungen statt.

matographischen Bedingungen nicht ohne Einschränkung möglich. Die erhaltenen chromatographischen Messergebnisse sind stark von den gewählten chromatographischen Bedingungen abhängig. Diese sollten für einen Anionenaustauscher angepasst sein. Allerdings ermöglichen vergleichbare chromatographische Bedingungen Rückschlüsse auf den Anionenaustauscher. In Abbildung 8.55 werden die Retentionsfaktoren ausgewählter Anionen und der Anionenaustauscher verglichen. Der Anionenaustauscher, der durch das Ionomer FSEDMA funktionalisiert wurde, weist die größten Retentionsfaktoren auf. Dies wird durch die Synthese bedingt, da zur Synthese aller gezeigten Anionenaustauscher eine identische Einwaage Ionomer zum Einsatz kam, sich aber die Molmassen der Ionomere unterscheiden. Dennoch ist ersichtlich, dass durch diesen Anionenaustauscher die leicht polarisierbaren Anionen wie Bromid und Nitrat besonders stark zurückgehalten werden. Diese eluieren als letztes von dem Anionenaustauscher. Alle anderen Anionen aller weiteren vorgestellten Anionenaustauscher weisen eine geringere Retentionszeit auf. Dies ist durch die Anionenaustauschkapazität dieser Säule zu erklären, die mit $72,0 \mu\text{equiv}$ am höchsten ist. Die Abhängigkeit der Retentionsfaktoren von dem eingesetzten Ionomer zeigt die Selektivitätsänderung der unterschiedlichen Funktionalisierungen. Durch die zunehmende Polarität der Anionenaustauscherfunktion unterstehen monovalente, sowohl die nicht polarisierbaren als auch die leicht polarisierbaren Anionen einer sich verringernden Retentionsleistung.

In Abbildung 8.56 auf der vorherigen Seite werden die erhaltenen chromatographischen Parameter der drei untersuchten Anionenaustauscher für ausgewählte Anionen verglichen. Die Asymmetrie der Signale aller Anionenaustauscher liegt innerhalb von 1 bis 3. Dies stellt für oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher ohne Verwendung von Eluentzusätzen ein sehr gutes Ergebnis dar. Im Vergleich dazu zeigen die Anionenaustauscher, die nach der EVOII-Methode funktionalisiert wurden, eine höhere Signalsymmetrie. Dies kann durch die zusätzlich eingebrachten unpolaren Bestandteile der Edukte in der Ionomerlösung erklärt werden. Diese haben entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung einer Phasengrenze, da sie die Polarität der fluiden Phase, als auch die des Trägermaterials beeinflussen können. Dadurch ist die Phasengrenze nicht mehr streng homogen ausgebildet. Die Phasengrenze wird aber für die Funktionalisierung zwingend zur Ausbildung der Regioselektivität benötigt. So sind die mit der EVOII-Methode erzielten Ergebnisse nicht auf dem Niveau der Anionenaustauscher, die durch die Funktionalisierung der EVOIII-Methode erhalten werden. Die Asymmetrien sind durch Verwendung eines polaren Amins zur Funktionalisierung innerhalb der Untersuchungsreihe verbessert. Besonders erkenntlich für Bromid und Nitrat, die als leicht polarisierbare Anionen besonders auf den Effekt der homogenen Hydratation ansprechen. Dennoch zeigt Nitrat noch eine hohe Asymmetrie im Bereich von 2 für die polarste verwendete Funktionalisierung des Ionomers FSDEMA. Es wird im weiteren Verlauf aber gezeigt werden können, dass sich die Signalsymmetrie noch weiter verbessern lässt. Die erhaltene Signalsymmetrie ist demnach auf die gewählten chromatographischen Bedingungen zurückzuführen. Dennoch stellen die hier gezeigten Werte der Signalsymmetrie ein exzellentes Ergebnis dar.

Der Vergleich der Trennleistung ausgewählter Anionen für die unterschiedliche Funktionalisierung bestätigt den Vorzug einer polareren Funktionalisierung. Durch eine höhere Polarität der Anionenaustauscherfunktionalität erhöht sich die Trennleistung der Anionenaustauscher. Die höchste Trennleistung wird mit FSDEMA als Ionomer erhalten. Allerdings liegt das hier gezeigte Niveau noch deutlich unter den, unter optimalen Bedingungen erreichbaren, Ergebnissen. Trotzdem bestätigt die Abhängigkeit der Trennleistung von der Polarität die für die Synthese gemachten Annahmen deutlich. Durch die Erhöhung der Polarität erhält das Ionomer einen ausgeprägteren tensidischen Charakter. Dadurch verläuft die radikalische Addition innerhalb der Phasengrenze definierter und unter Ausbildung identischer Hydratationen. Dies führt zu einer Verringerung der Signalsymmetrie und einer Erhöhung der Trennleistung dieser Trägermaterialien. In dieser Untersuchungsreihe wurden Anionenaustauscher gezeigt, deren Trennleistung bis 30000 theoretische Böden pro Meter betrug. Die maximal erzielte Trennleistung dieser Anionenaustauscher betrug bis zu 60000 theoretische Böden pro Meter. Dies zeigt deutlich, dass die hier untersuchten Anionenaustauscher nur exemplarisch zum Vergleich unter den verwendeten chromatographischen Bedingungen verwendet werden dürfen.

Die EVOIII-Methode zur Funktionalisierung von unpolaren Trägermaterialien eignet sich nicht nur zur Herstellung eines Anionenaustauschers einer Selektivität, sondern zeigt die Möglichkeit auf, durch den Einsatz unterschiedlicher Ionomere die Retentionsreihenfolge zu verändern. Selektivitätsänderungen sind von großem Interesse in der Anionenchromatographie, da diese das Anwendungsgebiet in großem Maße erweitern. Die Untersuchung der EVOIII-Methode zeigt dabei, dass die radikalische Addition unterschiedlicher Ionomere zu vorhersagbaren Anionenaustauschern führt. Diese können unter optimalen Bedingungen die Trennleistung von pellicularen Anionenaustauschern auf Basis von Latexpartikeln erreichen mit den Vorteilen, dass die Signalsymmetrien sehr hoch sind und zusätzlich Fluorid qualitativ und quantitativ bestimmt werden kann. Die EVOIII-Methode stellt eine ideale Möglichkeit dar, mit geringem synthetischem Aufwand die gewünschte Selektivität einer chromatographischen Trennung bei höchster Effizienz zu erreichen.

Spezielle Selektivitäten von Polyaminen

Die EVOIII-Methode konnte erfolgreich zur Funktionalisierung von Oberflächen zur Herstellung von Anionenaustauschern in Verbindung mit den klassischen Aminen eingesetzt werden. Die Anionenaustauscher zeigen das erwartete Retentionsverhalten und eine hohe Effizienz. Das Verfahren der EVOIII-Funktionalisierung besitzt allerdings gegenüber allen konventionellen Verfahren einen großen Vorteil: Es können nicht nur die Ionomere eingesetzt werden, die die klassischen Funktionalitäten zum Anionenaustausch tragen, sondern auch

Tabelle 8.37: Daten der Synthese zur Untersuchung des Einflusses neuer Anionenaustauscherfunktionen auf die chromatographischen Trennungen. Zur Untersuchung kamen die Ionomere FSTMEDA, FSTMPDA und FSPMDTA. Näheres zu den Strukturen und Eigenschaften siehe Kapitel 8.3.2 auf Seite 164.

ident _{Synthese}	DS46FS	DS49FS	DR57FS
Trägermaterial	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P041005Bpc
Ionomersalz	FSTMEDA	FSTMPDA	FSPMDTA
Molmasse $M / g \text{ mol}^{-1}$	421,5	435,5	478,2
Menge / mg	200	200	200
/ μmol	474,5	459,2	418,2
KPS / mg	400	400	400
Funktionalisierung	TMEDA	TMPDA	PMDTA
ident _{Säule}	DS46FSTMEDA2	DR49TMPDA1	DR57FSPMDETA1
Kapazität / μequiv	87,2	65,5	38,2

solche, die bisher nur unter großem synthetischem Aufwand möglich waren. In diese Klasse fallen vor allem auch Di- und Triamine mit den unterschiedlichen Substitutionsgraden. Die Struktur dieser ähnelt stark den der Polyelektrolyten, aber auch dendritische Strukturen lassen sich so generieren. Diesen sollen in diesem Kapitel aber keine Beachtung geschenkt werden, da durch Repetition einer strukturellen Einheit kein verändertes Retentionsverhalten resultiert, sondern nur eine erhöhte Anionenaustauschkapazität. Eine stark erhöhte Anionenaustauschkapazität ist aber gerade für den Einsatz der suppressierten Anionenchromatographie nicht von Interesse, da es mit der EVOIII-Methode durchaus ein leichtes ist, den optimalen Bereich der Anionenaustauschkapazität um ein Vielfaches zu übertreffen. Daher werden in diesem Kapitel nur einige der möglichen Anionenaustauscherfunktionen der Ionomere erläutert, die üblicherweise durch Umsetzung von Di- und Triaminen zu Ionomeren führen. Di- und Triamine zeigen erwartungsgemäß durch die höhere Ladungsdichte und eine überhaupt erst mögliche Konformation eine veränderte Selektivität.

Zur Untersuchung des Einflusses neuartiger Anionenaustauscherfunktionen kamen drei unterschiedliche Ionomere zum Einsatz. Die Struktur dieser ist in Kapitel 8.3.2 auf Seite 164 aufgeführt und erläutert. Die Synthesen fanden unter identischen Bedingungen statt. Die Daten der Synthese sind in Tabelle 8.37 aufgeführt. Die funktionalisierten Trägermaterialien wurden konfektioniert und durch Messung durch die Ionenchromatographie charakterisiert. Anschließend erfolgte die dynamische Bestimmung der Kapazität der erhaltenen Anionenaustauscher.

Die verwendeten Ionomere FSTMEDA und FSPMDTA unterscheiden sich nur in der Kettenlänge zwischen den quartären Ammoniumgruppen. Dadurch verändert sich die Struktur und die Eigenschaften des Ionomers kaum. Das Ionomer wird an einem terminalen Ende auf der Oberfläche des Trägermaterials kovalent durch radikalische Addition gebunden. Die zweite tensidische Struktureinheit verfügt nicht über eine kovalente Bindung und wird aus elektrostatischen Gründen eine gestreckte Konformation entlang der z -Achse aufweisen. Dies gilt sowohl für das Ionomer FSTMEDA als auch für das des FSTMPDA. Dadurch unterscheiden sich die beiden Ionomere auch nur unwesentlich in der eigentlichen Reaktionsführung. Die erhaltene Anionenaustauschkapazität der beiden Säulen von 87,2 μequiv für das Amin mit einem C2-Kettenabstand und 65,5 μequiv für den des C3-Abstandes werden teilweise durch die unterschiedlichen Konzentrationen durch die höhere Molmasse des C3-Abstandes hervorgerufen, teilweise durch eine unterschiedliche Polarität, von der die Belegung der Oberfläche abhängig ist und somit auch die erhaltene Anionenaustauschkapazität. Die Polarität oder Hydratation bei so kurzen Kettenabständen unterscheidet sich deshalb so stark voneinander, da sich die Hydratation der beiden Ladungen gegenseitig beeinflusst. Dennoch werden Anionenaustauscher erhalten, die einen Vergleich in der Anionenchromatographie zulassen.

Die chromatographischen Ergebnisse des Anionenaustauscher DS46FSTMEDA2 sind in Tabelle 8.38 gezeigt.

Tabelle 8.38: Erhaltene chromatographische Ergebnisse anorganischer Anionen auf einem Anionenaustauscher durch Umsetzung eines Ionomersalzes auf Basis von TMEDA nach der EVOIII-Methode, Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm. Anionenaustauschkapazität: 87,2 µequiv.

DS46FSTMEDA2	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	0,55	4,50	5,65	7,57	15,45	17,19	35,97
TP m ⁻¹	15029	38521	30935	37710	26659	14782	44098
Asymmetrie A _S	1,86	0,94	1,26	0,77	1,78	2,44	0,83
Retentionsfaktor k'	0,46	3,75	4,71	6,31	12,88	14,33	29,98
Selektivitätskoeffizient	8,18	1,26	1,34	2,04	1,11	2,09	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$							

Tabelle 8.39: Erhaltene chromatographische Ergebnisse anorganischer Anionen auf einem Anionenaustauscher durch Umsetzung eines Ionomersalzes auf Basis von TMPDA nach der EVOIII-Methode, Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm. Anionenaustauschkapazität: 65,5 µequiv.

DR49FSTMPDA1	F ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Retention t _S / min	0,30	3,38	3,67	4,87	13,54	15,39	17,66
TP m ⁻¹	13919	20639	21518	17361	13538	16489	10107
Asymmetrie A _S	1,76	1,65	1,79	1,21	1,78	1,58	2,34
Retentionsfaktor k'	0,26	2,94	3,19	4,23	11,77	13,38	15,36
Selektivitätskoeffizient	11,27	1,09	1,33	2,78	1,14	1,15	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$							

Der Anionenaustauscher zeigt, ausgenommen die Daten des Analyten Sulfats, eine gute Auflösung aller Anionen und eine gute Trennleistung, ausgenommen des Signals des Nitrats, dass durch eine erhöhte Signalasymmetrie eine verringerte Trennleistung aufweist. Das divalente Anion Sulfat zeigt im Gegensatz zu Phosphat, ebenfalls ein divalentes Anion, eine deutlich erhöhte Retention. Dieser Effekt wird auch als Elektroselektivität bezeichnet. Zusätzlich wird ein ausgeprägter Frontingeffect für beide divalente Anionen, Phosphat sowie Sulfat, beobachtet.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den chromatographischen Daten des Anionenaustauschers mit einer Funktionalisierung, deren Unterschied in einer um eine Methylgruppe erweiterte Kettenlänge besteht, gezeigt in Tabelle 8.39, so fällt auf, dass der eben beschriebene Effekt bei einer Funktionalisierung mit FSTMPDA nicht mehr zu beobachten ist. Der Anionenaustauscher DR49FSTMPDA zeigt ein Trennverhalten, wie es von unpolaren Funktionalisierungen zu erwarten ist. Die Retentionsreihenfolge ist mit der für unpolare Funktionalisierungen zu erwartenden identisch. Lediglich das Anion Phosphat zeigt eine so stark verminderte Retention, sodass die Retentionsreihenfolge verschoben wird zu PO₄³⁻ < NO₂⁻ < Br⁻ < SO₄²⁻ < NO₃⁻. Zudem zeigt dieser Anionenaustauscher eine verringerte Trennleistung unter Beibehaltung einer niedrigen Signalasymmetrie. Das Retentionsverhalten ähnelt zwar eher einer unpolaren Funktionalisierung, wie zum Beispiel durch FSED-MA. Allerdings zeigt auch dieser Anionenaustauscher einige Besonderheiten. Es kann im Gegensatz zu dem, mit FSTMEDA funktionalisierten Anionenaustauscher, bei diesem kein Anzeichen von Elektroselektivität für Sulfat beobachtet werden.

Der Effekt der Elektroselektivität scheint nur bei C2-Kettenabständen aufzutreten. Dieser Effekt kann zudem nicht auf die Polarität zurückzuführen sein, da divalente Anionen, wie Phosphat ebenfalls auf die erhöhte Hydratation reagieren würden. Der Effekt muss auf die Ladungsanordnung der funktionellen Gruppe zurückzuführen sein. Ob der beobachtete Effekt in Zusammenhang mit der speziellen Symmetrie der Anionenaustauscherfunktionalisierung steht, ist noch zu klären.

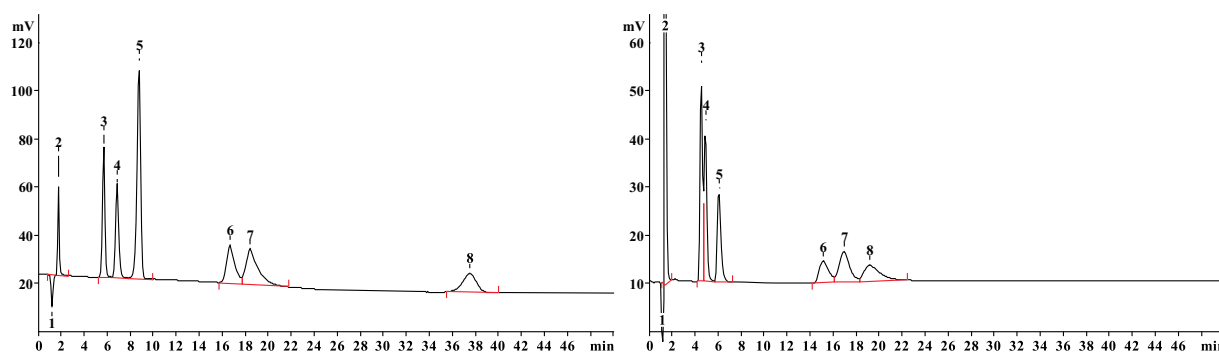


Abbildung 8.57: Vergleich chromatographischer Trennungen anorganischer Anionen an den Anionenaustauschern DS46FSTMEDA2 (links) und DR49FSTMPDA1 (rechts). Temperatur_{Säule}: 303 K, Elutionsmittel: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm, Anionenaustauschkapazität: 87,2 μ equiv respektive 65,5 μ equiv, 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Chlorid, 4 - Nitrit, 5 - Phosphat, 6 - Nitrat, 7 - Bromid, 8 - Sulfat.

tion steht, kann durch diese Untersuchung nicht geklärt werden.

Die erhaltenen Chromatogramme der Anionenaustauscher für die untersuchten diamminischen Gruppen ist in Abbildung 8.57 gezeigt. Beide erhaltenen Anionenaustauscher eignen sich zum Einsatz in der Anionenchromatographie. Sie zeichnen sich durch eine spezielle Selektivität aus, die üblicherweise durch den Einsatz klassischer Funktionalitäten nicht beobachtet werden kann. Durch Betrachtung der Signalform des Anionenaustauschers DS46FSTMEDA2 im Falle der leicht polarisierbaren Anionen wird eine weitere Besonderheit dieser Anionenaustauscher ersichtlich. Die Signale für Bromid und Nitrat ähneln Dreieckssignalen. Dies stellt kein Einzelfall dar und konnte bei allen Funktionalisierungen mit dem Ionomer FSTMEDA durch die EVOIII-Methode beobachtet werden. Im Gegensatz zu der sonst üblichen Asymmetrie dieser Anionen, die sich durch einen Tailingeffekt bemerkbar macht, handelt es sich hier um eine Signalform, die nur durch diese Methode der Funktionalisierung erzeugt wird. Tailingeffekte, sofern diese nicht durch Überladungseffekte hervorgerufen werden, entstehen nicht durch die sogenannten π - π -Wechselwirkungen. Es handelt sich bei Tailingeffekten um Überlagerungen elektrostatischer Wechselwirkungen, die durch unterschiedliche Hydratationen der Anionenaustauscherfunktionen hervorgerufen werden. Durch Etablierung von Anionenaustauscherfunktionen innerhalb von Poren, unterschiedlichen Abständen zu einer unpolaren Oberfläche oder, im speziellen Falle pellikularer Anionenaustauscher auf Basis von Latexpartikeln, durch unterschiedliche Konkurrenzwechselwirkungen mit entgegengesetzt geladenen Austauscherfunktionen der elektrostatischen Fixierung, wird eine statistische, inhomogene Verteilung der Hydratationen der Anionenaustauscherfunktionen erreicht. Durch Überlagerung der Retentionsverhalten aller unterschiedlich hydratisierten Anionenaustauschergruppen wird eine Signalform erhalten, die von einem Tailingeffekt überlagert ist. Im Falle des Anionenaustauschers DS46FSTMEDA wird hingegen keine Überlagerung einer statistischen Verteilung erhalten, sondern, durch das Vorliegen exakt zweier unterschiedlicher Hydratationen, gaußförmige Signalformen mit Abweichung an der Basis des Signals. Wäre es auf diesem Anionenaustauscher möglich, weitere unterschiedlich hydratisierte Anionenaustauscherfunktionen einzuführen, so würde man für diese ebenfalls ein simultanes Auftreten eines Tailing- und Frontingeffekte beobachten. Allerdings stellt die Anionenaustauscherfunktion FSTMEDA genau zwei unterschiedlich hydratisierte Anionenaustauscherfunktionen zur Verfügung. Es werden Signale erhalten, die Dreieckssignalen ähnlich sind.

Die hier gezeigte einzigartige Selektivität der C2-Kettenabstände wird in Abbildung 8.58 auf der nächsten Seite gegenüber dem ebenfalls untersuchten C3-Kettenabstand gezeigt. Der Retentionsfaktor von Sulfat ist durch den C2-Abstand wesentlich höher, als alle anderen beobachteten Retentionsfaktoren. Durch Vergrößerung des Kettenabstandes um eine Methyleinheit verringert sich dieser Effekt in einem solchem Ausmaß, dass er nicht mehr beobachtet werden kann. Zudem verliert die elektrostatische Wechselwirkung von Phosphat ebenfalls an Stärke. Hingegen wird die Auflösung von Nitrat zu Bromid verbessert. Dies stellt ebenfalls einen Effekt

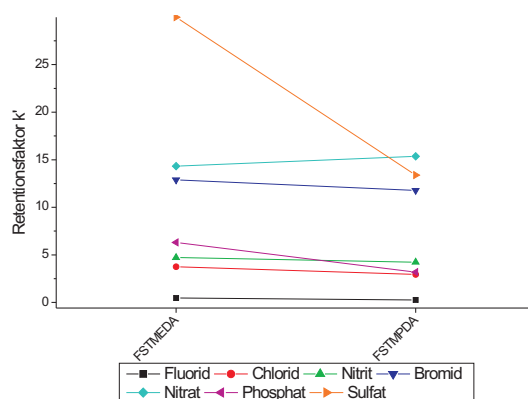


Abbildung 8.58: Retentionsfaktoren ausgewählter Anionen der untersuchten Funktionalisierungen im Vergleich. FSTMEDA (C2-Kettenabstand) und FSTMEDA (C3-Kettenabstand) stellen diamminische Austauscherfunktionen dar, die sich durch den Abstand der verbrückenden Einheit unterscheiden. Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm.

dar, der nicht durch die Elutionsstärke hervorgerufen und nur spezifisch durch die Synthese beeinflusst werden kann. Die leicht polarisierbaren Anionen, Bromid und Nitrat, vermögen es, gerade mit sinkender Polarität der Anionenaustauscherfunktion, die elektrostatische Wechselwirkung aufrecht zu erhalten. Allerdings kann nicht erklärt werden, warum Bromid von diesem Effekt nicht in ähnlicher Weise betroffen ist und somit die Auflösung zwischen den beiden betrachteten Anionen erhöht wird.

Die EVOIII-Methode eignet sich jedoch nicht nur zur Funktionalisierung der Oberfläche mit Ionomeren auf Basis von Diaminen, sondern auch für Triamine. Wie schon erläutert steigt die Anzahl der möglichen Isomere der Triamine exponentiell mit der Anzahl der substituierbaren Aminogruppen. Innerhalb dieser Untersuchung wurde nur das Ionomer FSPMDETA verwendet, das an den beiden terminalen Enden substituiert ist und dort über die zur radikalischen Addition benötigten Monomereinheiten verfügt. Dadurch entsteht eine Anionenaustauscherfunktion, die über zwei quartäre Ammoniumgruppen verfügt. Diese sind über einen C5-analogen Kettenabstand verknüpft. Die Kette besteht aus -CH₂-CH₂-(N(CH₃))-CH₂-CH₂- und ist demnach keine Alkylkette. Sofern die Konformation dieser Kettenstruktur eine Abhängigkeit der Trennung anorganischer Anionen hervorruft, ist diese nicht mit den Ionomeren der Diamine mit C2- und C3-Abstand zu vergleichen. Durch weitere Substitution des tertiären Amins kann eine weitere Anionenaustauscherfunktion erhalten werden, die dazu führt, dass die Anionenaustauscherfunktion über zwei Struktureinheiten diamminischer Austauscherfunktionalitäten mit C2-Kettenabstand und ausgeprägter Elektroselektivität verfügt. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Die erhaltenen chromatographischen Ergebnisse sind in Tabelle 8.40 auf der nächsten Seite aufgeführt. Der erhaltene Anionenaustauscher zeigt die erwartete Selektivität für unpolare Anionenaustauscherfunktionen und ist mit der Retentionsreihenfolge mit denen der unpolare Anionenaustauscherfunktionalitäten vergleichbar. Nur Sulfat zeigt eine leicht erhöhte Wechselwirkung mit den Anionenaustauscherfunktionen. Die Trennleistung aller untersuchten Anionen liegt ausnahmslos auf einem Niveau, auch für Bromid und Nitrat. Die Asymmetrien liegen innerhalb eines Bereiches von 1 bis 2. Das Chromatogramm der Trennung ausgewählter anorganischer Anionen ist in Abbildung 8.59 auf der nächsten Seite gezeigt. Fluorid zeigt eine, zur quantitativen und qualitativen Analyse ausreichende, Auflösung zum Totvolumensignals. Phosphat und Nitrit koelutieren. Der Effekt wurde ebenfalls ansatzweise für diamminische Anionenaustauscherfunktionen beobachtet. Dies scheint auch auf den Effekt der Konformation des Anionenaustauschers zurückzuführen zu sein, da die Hydratation jeder einzelnen quartären Ammoniumgruppe gegeben sein sollte. Die Hydratation der quartären Ammoniumgruppe sollte durch den quasi C5-Abstand der Anionenaustauscherfunktionen zueinander gegeben sein. Dennoch muss die Konformation der Anionenaustauscherfunktion betrachtet werden. Während bei kurzen Kettenabständen, wie

Tabelle 8.40: Erhaltene chromatographische Ergebnisse anorganischer Anionen auf einem Anionenaustauscher durch Umsetzung eines Ionomersalzes auf Basis von PMDETA nach der EVOIII-Methode, Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm. Anionenaustauschkapazität: 38,2 µequiv.

DR57FSPMDETA1	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	0,28	1,97	2,56	2,63	6,81	8,23	8,67
TP m ⁻¹	9900	24114	18872	19190	15457	17883	17493
Asymmetrie A _S	1,90	1,44	1,61	1,16	1,92	1,84	1,30
Retentionsfaktor k'	0,25	1,76	2,29	2,35	6,08	7,35	7,74
Selektivitätskoeffizient	7,04	1,30	1,03	2,59	1,21	1,05	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$							

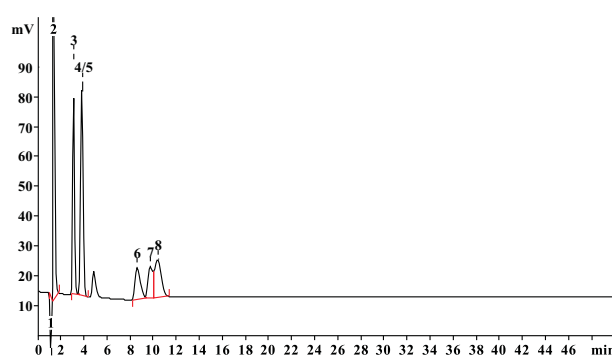


Abbildung 8.59: Chromatogramm der Trennung ausgewählter anorganischer Anionen auf dem Anionenaustauscher DR57FSPMDETA1. Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm, Anionenaustauschkapazität: 38,2 µequiv, 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Chlorid, 4 - Nitrit, 5 - Phosphat, 6 - Nitrat, 7 - Bromid, 8 - Sulfat.

C2 und C3, die Alkylkette zwischen den Anionenaustauscherfunktionen gestreckt und somit der Abstand diskret vorgegeben sein sollte, ist es möglich, dass durch die Verlängerung des Kettenabstandes die Konformation der Kette über eine gewisse Flexibilität verfügen kann. Sie muss nun mehr nicht nur noch in gestreckter Form vorliegen, sondern kann, je nachdem wie groß die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den quartären Ammoniumgruppen ist, die Konformation frei wählen. Das würde dazu führen, dass der Abstand zwischen den Funktion variabel ist und somit auch der Abstand der terminalen quartären Ammoniumgruppe von der unpolaren Oberfläche. Dies bedingt zum einen, dass die Hydratation der zweiten Anionenaustauscherfunktion nicht mehr diskret vorliegt, sondern sich von Anionenaustauscherfunktion zu Anionenaustauscherfunktion unterscheidet. Zudem sind Konformationswechsel möglich. Diese können bei einer Temperatur von 303 K für diese Kettenstruktur auftreten. Dadurch kann für diesen Anionenaustauschertypen keine ideale Gaußform als Signalform erwartet werden. Es handelt sich, wie durch die chromatographischen Messungen auch bestätigt wird, um eine Überlagerung unterschiedlicher Hydratationen. Die Signalsymmetrien weisen einen Tailingeffekt auf. Dieser ist im Bereich der Asymmetrie von 1 bis 2 gering. Die Signalformen sind allerdings nicht rein gaußförmig, sondern überlagert von Fronting- und Tailingeffekten an der Basis. Bestätigt wird eine spezielle Konformation ebenfalls von der leicht erhöhten Retention des divalenten Anions Sulfat, das eine geringe Tendenz zu einer Elektroselektivität durch die Verwendung dieser Anionenaustauscherfunktion aufweist. Demnach müssen die Anionenaustauscherfunktionen über einen Abstand verfügen, der innerhalb des Bereiches der üblichen räumlichen Ausdehnung eines C2- oder C3-Kettenabstandes vorliegt.

Die EVOIII-Methode eignet sich zur Funktionalisierung von unpolaren Oberflächen nicht nur durch die klassischen Funktionalitäten, die durch die analogen Ionomere eingeführt werden kann, sondern vor allem aus synthetischen Gründen auch für Di- und Triamine. Die mögliche Anzahl der Isomere dieser Klasse steigt allerdings exponentiell. So konnten innerhalb dieser Untersuchung nur drei typische Vertreter vorgestellt werden. Durch Verwendung von Diamine kurzer Kettenabstände zeigt sich die Elektroselektivität von Sulfat deutlich. Der Effekt kann nicht auf die Hydratation der Anionenaustauscherfunktionen zurückzuführen sein, muss also in der vorliegenden Konformation begründet sein. Zudem kann durch diese Untersuchung gezeigt werden, wodurch die Asymmetrien leicht polarisierbarer Anionen, wie Bromid und Nitrat, hervorgerufen werden. Durch diese Methode ist es möglich, Anionenaustauscher für die suppressierte Anionenchromatographie mit bisher nur schwer zugänglicher Selektivität zu erzeugen. Die EVOIII-Methode eignet sich hervorragend zur Synthese von Anionenaustauschern mit unterschiedlichen Funktionalisierungen, die es ermöglichen, die Selektivität dieser stationären Phasen durch die Synthese vorzugeben.

Untersuchung zur Gültigkeit des Retentionsmodells

Die Untersuchung des Retentionsmodells gibt Aufschluss über die vorliegenden Wechselwirkungen für den Anionenaustausch. Durch die doppeltlogarithmische Auftragung des Retentionsfaktors k' gegen die Eluentkonzentration erhält man eine lineare Abhängigkeit. Die Steigung der erhaltenen Ausgleichsgeraden ist ein Maß des Verhältnisses der Ladung des Analytens zu der Ladung des Eluentens. Demnach wird für rein elektrostatischer Wechselwirkungen der Analytens mit der stationären Phase für monovalente Anionen eine halb so große Steigung im Vergleich zu divalenten Anionen erwartet. Jede Abweichung von dieser Abhängigkeit ist ein Maß für sekundäre Wechselwirkungen eines Analyten mit der stationären Phase, da die zusätzliche Abhängigkeit nicht elektrostatischer Natur ist und sie nicht mehr mit der Eluentkonzentration einher geht. Die stationären Phasen, die durch Funktionalisierung der Oberfläche durch die EVOIII-Methode hergestellt wurden, zeigen für alle Anionen eine äußerst geringe Signalasymmetrie. Durch die Untersuchung des Retentionsmodells dieser Anionenaustauscher soll erläutert werden, ob sich diese stationären Phasen durch einen rein elektrostatischen Mechanismus der Wechselwirkung der Anionen auszeichnen.

Zur Untersuchung dieses Zusammenhanges wurde der Anionenaustauscher DR48FSDEMA4 unter Verwendung verschiedener Eluentkonzentrationen mehrfach vermessen. Zum Vergleich sind die erhaltenen Ergebnisse eines pellicularen Anionenaustauschers A2T7 dargestellt, der ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit durch eine EVOIII-analoge Methode hergestellt wurde. Nähere Informationen zu diesem Anionenaustauscher finden sich

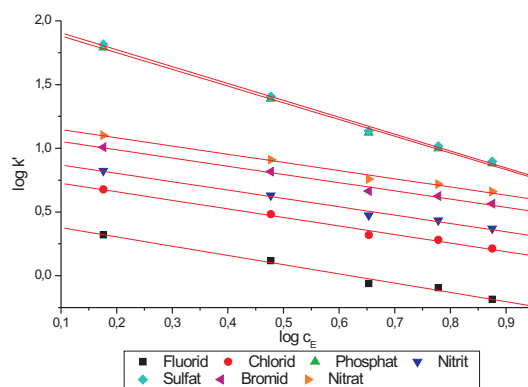


Abbildung 8.60: Lineare Regression der doppeltlogarithmischen Auftragung des Retentionsfaktors k' gegen die Eluentkonzentrationen. Anionenaustauscher DR48FSDEMA4 auf Basis des Ionomers FSDEMA, hergestellt durch die EVOIII-Methode. Eluentkonzentrationen von 1,5 bis 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat.

im Kapitel 10.1 auf Seite 255. Die erhaltene Abhängigkeit ausgewählter Anionen im Vergleich zu der Eluentkonzentration durch doppeltlogarithmische Auftragung finden sich in Abbildung 8.60.

Fluorid zeigt, wie bei fast allen Untersuchungen des Retentionsmodells eine Abweichung der Geradensteigung zu weiteren monovalenten Anionen. Dies ist im Falle der pellikularen Anionenaustauscher auf Basis von Latexpartikeln nicht nur darauf zurückzuführen, dass Fluorid durch die geringe Auflösung dieses Signals zum Totvolumensignal nicht qualifiziert werden kann, sondern dass Fluorid durch die geringe Wechselwirkung mit der stationären Phase den Eluenteinfluss nicht im vollen Maße erfährt. Die monovalenten Anionen zeigen hingegen die erwartete gleichmäßige Abhängigkeit. Die Geradensteigung ist identisch für monovalente Anionen, unabhängig davon, über welches Maß an Polarisierbarkeit diese verfügen. Divalente Anionen zeigen auf diesem Anionenaustauscher eine geringe Auflösung untereinander. Dies führt allerdings durch Bestimmung der Retentionszeiten durch Messung von Einzelstandards nicht zu weiteren Problemen. Die Geradensteigungen der divalenten Anionen ist stärker als die der monovalenten Anionen. In Tabelle 8.41 auf der nächsten Seite sind die erhaltenen Ergebnisse der Untersuchung der linearen Regression aufgeführt. Die Ergebnisse der linearen Regression bestätigen, dass es sich bei diesem Typ eines Anionenaustauschers, der über die EVOIII-Methode der Funktionalisierung einer unpolaren Oberfläche hergestellt wurde, um einen solchen handelt, der durch eine ausgeprägte elektrostatische Wechselwirkung die Retention der Analyten hervorruft. Die Steigung der Regressionsgeraden zeigt für monovalente Anionen exakt die Hälfte der Steigung der divalenten Anionen. Phosphat liegt unter den chromatographischen Bedingungen ebenfalls divalent als Hydrogenphosphat vor und ist demnach divalent. Im Rahmen dieser Arbeit wird die vorliegende Spezies des Phosphats nicht berücksichtigt. Es sei aber bedacht, dass sie unter den verwendeten chromatographischen Bedingungen als Hydrogenphosphat vorliegt. Für die leicht polarisierbaren Anionen, wie Bromid und Nitrat, kann, wie zu erwarten ist, keine erhöhte Steigung der linearen Regressionsgeraden erhalten werden, da erstens die Asymmetrie dieser Signale nicht durch eine zusätzliche Wechselwirkung, wie oftmals postuliert, hervorgerufen wird, sondern durch eine Überlagerung unterschiedlicher elektrostatischer Wechselwirkungen, die sich nur geringfügig durch die Hydratation der Anionenaustauscherfunktionen unterscheidet. Daher wird auch in den Fällen des Vorliegens einer erhöhten Asymmetrie dieser Anionen keine Abweichung vom Retentionsmodell beobachtet. Gerade die durch die EVOIII-Methode funktionalisierten Anionenaustauscher unterbinden eine unterschiedliche Hydratation der Anionenaustauscher so erfolgreich, dass die Signale der leicht polarisierbaren Anionen nur eine geringe Asymmetrie zeigen. Im Vergleich zu einem pellikularen Anionenaustauscher auf Basis von Latexpartikeln zeigen sich nur geringe Unterschiede in der Geradensteigung. Die Tendenz der Wechselwirkungen ist identisch. Einzig Fluorid zeigt einen signifikanten Unterschied, der aber auf die kaum mögliche Bestimmung der Retentionszeit auf diesem Typ des Anionenaustauschers zurückzuführen ist. Ansonsten zeigt dieser Vergleich eine gute Übereinstimmung beider Anionenaustauscher. Dies ist darauf zurückzuführen, dass beide Anionenaus-

Tabelle 8.41: Daten der linearen Regression der doppeltlogarithmischen Auftragung des Retentionsfaktors k' gegen die Eluentkonzentrationen. Oben: Anionenaustauscher DR48FSDEMA4 auf Basis des Ionomers FSDEMA, hergestellt durch die EVOIII-Methode. Eluentkonzentrationen von 1,5 bis 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat. Unten: Pellikularer Latexionenaustauscher A2T7 von 1,0 bis 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat zum Vergleich.

DR48VBCDEMA	Steigung	Achsenabschnitt	Standardabweichung
Fluorid	-0,725	0,449	0,025
Chlorid	-0,670	0,792	0,022
Nitrit	-0,655	0,934	0,021
Bromid	-0,644	1,117	0,020
Nitrat	-0,642	1,210	0,021
Phosphat	-1,311	2,012	0,022
Sulfat	-1,323	2,037	0,024

A2T7	Steigung	Achsenabschnitt	Standardabweichung
Fluorid	-0,295	-0,299	0,024
Chlorid	-0,508	0,594	0,009
Nitrit	-0,513	0,729	0,009
Bromid	-0,530	1,116	0,009
Nitrat	-0,531	1,178	0,009
Phosphat	-1,207	1,917	0,016
Sulfat	-1,179	1,949	0,018

tauscher im Rahmen dieser Arbeit unter Vermeidung von Hydratationsunterschieden hergestellt worden sind. Teilweise kamen vergleichbare Funktionalisierungsmethoden zum Einsatz. Somit zeichnen sich beide Anionenaustauscher dadurch aus, dass diese nur sehr geringe Signalasymmetrien für leicht polarisierbare Anionen zeigen. Dies bestätigt die Vermutung, dass Signalasymmetrien nur ein Effekt der Überlagerung von Tailing- und Frontingeffekten sind, die hervorgerufen werden, sofern unterschiedliche Hydratationen der Anionenaustauscherfunktionen vorliegen.

Die Untersuchung der Anionenaustauscher, die durch die EVOIII-Methode der Funktionalisierung von unpolaren Oberflächen hergestellt werden, zeigt, dass es sich bei diesem Typ von Anionenaustauscher um solche handelt, deren Retentionsmechanismus in idealer Weise dem Retentionsmodell folgt. Divalente Anionen zeigen eine doppelt so große Abhängigkeit der Eluentkonzentration wie monovalente Anionen. Unter monovalenten Anionen werden sowohl die üblichen monovalenten Anionen verstanden, als auch die sonst gesondert betrachteten leicht polarisierbaren Anionen, die ebenfalls monovalent sind. Somit sind durch die Veränderung der Eluentkonzentration die Veränderungen der Selektivität leicht vorhersagbar. Die Variation der Eluentkonzentration stellt bei EVOIII-Anionenaustauscher eine geeignete Methode dar, Selektivitäten zu beeinflussen. Besonders dadurch, dass die Anionenaustauschkapazität gezielt während der Synthese eingestellt werden kann, ist durch die Veränderung der Eluentkonzentration die gewünschte Selektivität kontrolliert zu beeinflussen. Dadurch eignen sich gerade die Anionenaustauscher, die durch die Funktionalisierung durch die EVOIII-Methode hergestellt werden, für die Ausnutzung des Retentionsmodells.

Ionische Eluentzusätze

Ionische Eluentzusätze kommen oft in der suppressierten Anionenchromatographie zur Verwendung. Diese werden insbesondere für oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher eingesetzt. Für alle Typen an Ionenaustauschern ergeben sich Möglichkeiten dieser Zusätze. Bei oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschern kommen die ionischen Eluentzusätze dann zum Einsatz, wenn durch Erhöhung der Eluentkonzentration

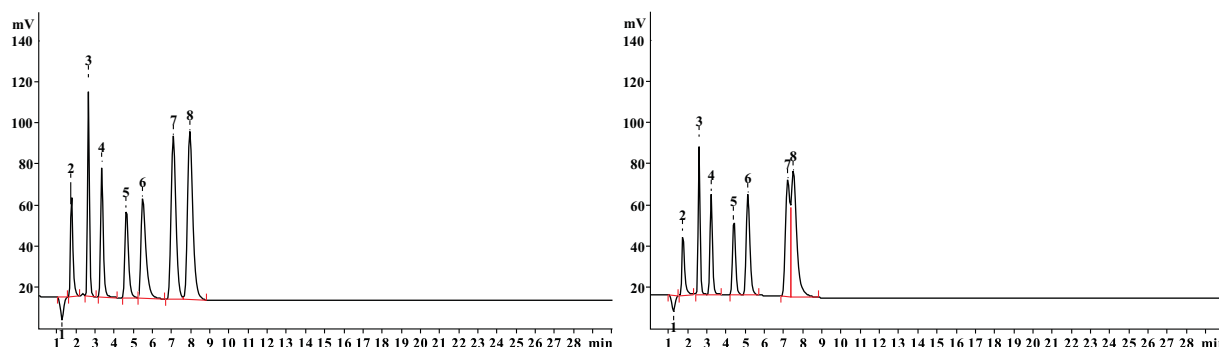


Abbildung 8.61: Erhaltene Chromatogramme ausgewählter anorganischer Anionen der Untersuchung des Einflusses ionischer Eluentzusätze auf den Anionenaustauscher DR48FSDEMA4 auf der Basis der EVOIII-Methode. Temperatur_{Säule}: 333 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 0,8 ml min⁻¹, Säulendimension: 150x3 mm. Anionenaustauschkapazität: 44,9 µequiv. 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Chlorid, 4 - Nitrit, 5 - Bromid, 6 - Sulfat, 7 - Phosphat, 8 - Nitrat. Links: Ohne Eluentzusatz. Rechts: Mit 0,01 mmol L⁻¹ Perchlorat als ionischen Eluentzusatz.

die erhaltenen Retentionszeiten immer noch zu hoch sind. Vor allem aber werden ionische Zusätze dann verwendet, wenn die Effizienz eines Anionenaustauschers zu gering ist. Die Erhöhung der Effizienz wird dadurch erreicht, dass ionische Zusätze die Signalsymmetrien verbessern und damit zu einer erhöhten Trennleistung führen. Die ionischen Zusätze werden dem Eluenten zugegeben und wirken dauerhaft auf den Anionenaustauscher ein. Beispiele ionischer Zusätze sind Perchlorat oder Cyanid. Zusätzlich sind noch viele weitere Zusätze dieser Art bekannt. Die genaue Interaktion zwischen ionischem Zusatz und der stationären Phase ist bislang ungeklärt, allerdings wurde die Wirkung dieser Zusätze auf die Unterbindung von π - π -Wechselwirkungen leicht polarisierbarer Anionen zurückgeführt[173]. Dass diese Vermutung nicht gestützt werden kann, konnte im Rahmen dieser Arbeit wiederholt gezeigt werden. Auch in diesem Kapitel soll gezeigt werden, dass die erhaltenen chromatographischen Ergebnisse durch Zusatz ionischer Additive nicht auf diese Art von Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann.

Zur Untersuchung des Einflusses ionischer Eluentzusätze wurde ein Anionenaustauscher, der durch die EVOIII-Methode der Funktionalisierung auf Basis des Ionomers FSDEMA hergestellt wurde, durch ionenchromatographische Messung charakterisiert. Anschließend erfolgte unter identischen Messbedingungen, allerdings mit Perchlorat als ionischem Zusatz des Eluenten, erneut eine chromatographische Bestimmung. Die Messung mit ionischem Eluentzusatz erfolgte als letztes, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass der ionische Eluentzusatz von dem Anionenaustauscher innerhalb einer akzeptablen Zeit wieder eluiert wird. Die erhaltenen Chromatogramme aus beiden Charakterisierungen sind in Abbildung 8.61 dargestellt. Die erhaltenen Chromatogramme der Trennung sieben anorganischer Anionen zeigen, dass unter beiden gezeigten chromatographischen Bedingungen eine Trennung erreicht werden kann. Fluorid besitzt eine ausreichende Auflösung zum Totvolumensignal und die Retentionsreihenfolge bleibt unverändert. Die Retentionsreihenfolge ist für einen Anionenaustauscher auf Basis eines polaren Ionomers FSDEMA $\text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{SO}_4^{2-}$. Unter den beiden gezeigten chromatographischen Bedingungen wird diese Trennung beibehalten. Allerdings ist zu erkennen, dass die divalenten Anionen, Phosphat und Sulfat, durch den Einsatz von Perchlorat nicht mehr Basislinien getrennt vorliegen. Die Retentionszeit der untersuchten Trennung findet innerhalb von zehn Minuten statt. Dies wurde nicht nur durch die Anionenaustauschkapazität erreicht, sondern auch dadurch, dass bei erhöhter Temperatur des Anionenaustauschers die chromatographischen Messungen erfolgten. Die Messungen können unter Erhalt identischer Ergebnisse auch unter verringerter Temperatur durchgeführt werden[174]. Die erhaltenen chromatographischen Daten der Trennung unter den verschiedenen chromatographischen Bedingungen sind in Tabelle 8.42 auf der nächsten Seite gezeigt. Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass die Anwendung eines ionischen Eluentzusatzes von geringem Einfluss auf die erhaltene Trennung ist. Es kommt nur zu geringfügigen

Tabelle 8.42: Erhaltene chromatographische Ergebnisse der Untersuchung des Einflusses ionischer Eluentzusätze zur Verbesserung des Trennverhaltens auf dem Anionenaustauscher DR48FSDEMA4 auf EVOIII-Basis. Temperatur_{Säule}: 333 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 0,8 ml min⁻¹, Säulendimension: 150x3 mm. Anionenaustauschkapazität: 44,9 µequiv. Oben: Ohne Eluentzusatz. Unten: Mit 0,01 mmol L⁻¹ Perchlorat als ionischen Eluentzusatz.

ohne Eluentzusatz	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	0,46	1,35	2,05	3,34	4,19	5,78	6,65
TP m ⁻¹	6978	24710	19214	20933	14608	24563	25162
Asymmetrie A _S	2,10	1,34	1,47	1,66	2,27	1,39	1,61
Retentionsfaktor k'	0,36	1,06	1,61	2,63	3,30	4,55	5,24
Selektivitätskoeffizient	2,93	1,52	1,63	1,25	1,38	1,15	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$							
mit Eluentzusatz	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	0,49	1,33	1,96	3,15	3,88	5,96	6,25
TP m ⁻¹	5653	23421	20655	25509	23085	26534	28946
Asymmetrie A _S	2,34	1,29	1,24	1,30	1,45	1,31	1,51
Retentionsfaktor k'	0,40	1,08	1,59	2,56	3,15	4,85	5,08
Selektivitätskoeffizient	2,71	1,47	1,61	1,23	1,54	1,05	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$							

Veränderungen der erhaltenen Ergebnisse. Die Unterschiede sollen in den folgenden Abbildungen veranschaulicht werden.

In Abbildung 8.62 auf der nächsten Seite werden die Asymmetrien der untersuchten Anionen gegenüber gestellt. Zudem werden die erhaltenen Trennleistungen für die einzelnen Anionen miteinander verglichen. Die Asymmetrien liegen in einem Bereich von eins bis zwei, wie es für Anionenaustauscher, die nach der EVOIII-Methode der Funktionalisierung von unpolaren Oberflächen hergestellt werden, zu erwarten ist. Durch den Zusatz ionischer Eluentzusätze verbessert sich die Asymmetrie aller Anionen geringfügig. Dieser Effekt ist auf die Erhöhung der Elutionsstärke dieses Zusatzes zurückzuführen, wodurch zum einen kürzere Retentionszeiten resultieren, zum anderen auch geringfügig verbesserte Signalsymmetrien. Die leicht polarisierbaren Anionen, wie Bromid und Nitrat, zeigen die größte Verbesserung der Signalsymmetrie. Durch den Einsatz von Perchlorat als Eluentzusatz kann die Signalasymmetrie der betrachteten Anionen auf annähernd eins erniedrigt werden. Dadurch verändert sich auch die erhaltene Trennleistung in dem Maße, in dem die Signalsymmetrie verbessert wurde. Bromid und Nitrat zeigen eine wesentlich höhere Trennleistung mit ionischem Eluentzusatz, während die verbleibenden Anionen nur geringfügig profitieren. Dadurch werden Trennleistungen erhalten, die innerhalb eines engen Bereiches von 20000 bis 25000 theoretischen Böden pro Meter liegen.

Wie bereits erwähnt, erhöht sich die Elutionskraft des Eluenten durch den Zusatz eines ionischen Additives. Damit verbunden ist ein Retentionsverlust aller untersuchten Anionen. Dieser Zusammenhang ist aus Abbildung 8.63 auf der nächsten Seite ebenfalls ersichtlich. Die Retentionsleistungen fast aller Anionen verringern sich im gleichen Maße, allerdings mit einigen Ausnahmen, die aus den gezeigten Chromatogrammen nicht zu entnehmen waren. Dieser Effekt ist in der Abbildung 8.63 auf der nächsten Seite aus dem Vergleich der Selektivitäten der letzteluiierenden Anionenpaare ersichtlich. Während Bromid und Nitrat über identische Selektivitätsfaktoren im Vergleich zu den jeweiligen früher eluierenden Anionen aufweisen, zeigen die divalenten Anionen eine Verschiebung der Selektivität. Unter genauerer Betrachtung dieses Effektes wird ersichtlich, dass vor allem Phosphat das Retentionsverhalten ändert. Dieses eluiert durch den Einsatz ionischer Zusätze im Vergleich zu Sulfat und Nitrat später. Dadurch verringert sich der Selektivitätsfaktor zu Sulfat unter Vergrößerung desselben zu Nitrat. Dies führt zu der in dem Chromatogramm gezeigten Koelution.

Die Verbesserung der Signalsymmetrie kann durch den Einsatz von ionischen Eluentzusätzen erklärt werden.

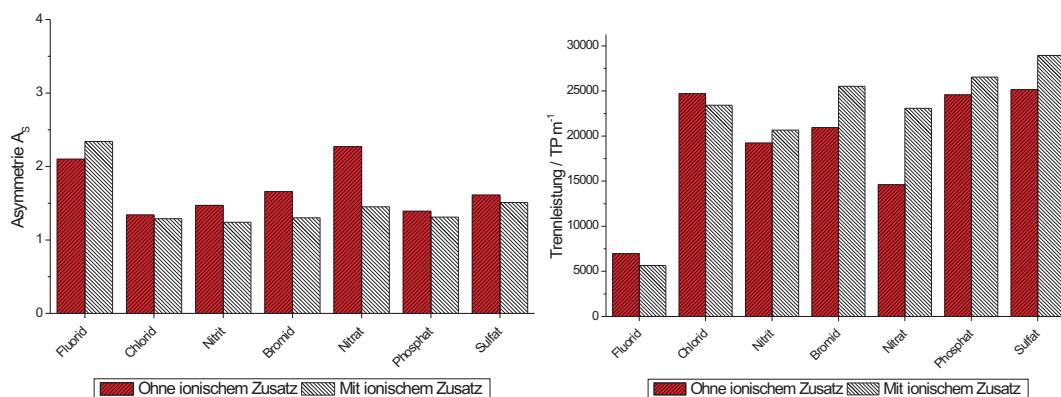


Abbildung 8.62: Erhaltene chromatographische Ergebnisse auf dem Anionenaustauscher DR48FSDEMA4 auf EVOIII-Basis im Vergleich. Temperatur $_{\text{Säule}}$: 333 K, Eluent: 7,5 mmol L $^{-1}$ Natriumcarbonat. Links: Vergleich der Asymmetrie unter Einfluss eines ionischen Zusatzes. Rechts: Vergleich der Trennleistung ohne und mit ionischem Zusatz.

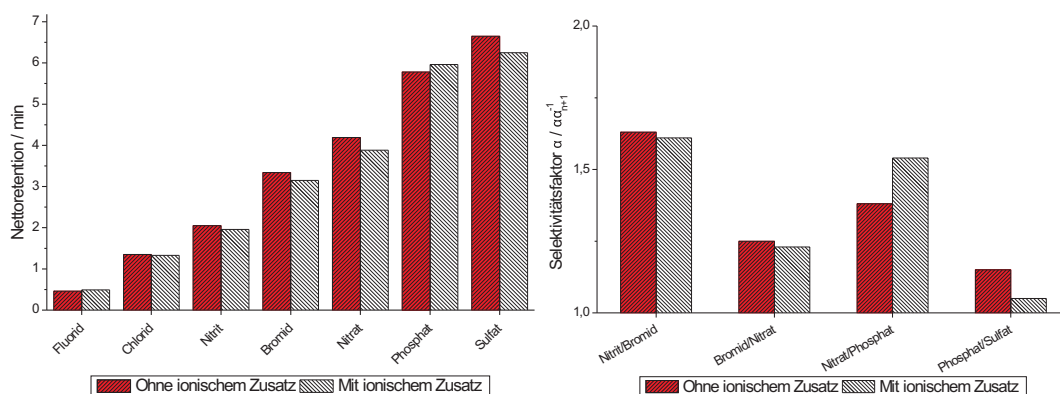


Abbildung 8.63: Erhaltene chromatographische Ergebnisse auf dem Anionenaustauscher DR48FSDEMA4 auf EVOIII-Basis im Vergleich. Temperatur $_{\text{Säule}}$: 333 K, Eluent: 7,5 mmol L $^{-1}$ Natriumcarbonat. Links: Vergleich der Nettoeretention unter Einfluss eines ionischen Zusatzes. Rechts: Selektivitäten ausgewählter Anionenpaare im Vergleich ohne und mit ionischem Zusatz.

Diese beeinflussen allerdings nicht etwaige π - π -Wechselwirkungen, da diese bei keinem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Anionenaustauscher auftritt. Dies ist für die EVOIII-Anionenaustauscher ebenfalls aus der Untersuchung des Retentionsmodells ersichtlich. Die Verbesserung der Signalsymmetrie lässt sich dennoch erklären. Leicht polarisierbare Anionen werden besonders stark von Unterschieden der Hydratationen der Anionenaustauscherfunktionen beeinflusst. Dies trifft auf alle untersuchten Anionenaustauscher zu und konnte durch die Untersuchungen bestätigt werden. Die unterschiedliche Hydratation von Anionenaustauscherfunktionen führt zu einer Überlagerung gaußförmiger Signale, die sich letztendlich bei statistischer Verteilung in einem Tailingeffekt für die Anionen auswirken. Leicht polarisierbare Anionen werden in einem weitaus größerem Maße von diesem Effekt beeinflusst. Durch den Zusatz eines ionischen Eluentzusatzes kann dieser Effekt minimiert werden. Als ionische Zusätze kommen solche in Frage, die ihrerseits ebenfalls leicht polarisierbar sind. Beispiele solcher sind Perchlorat oder Cyanid. Diese stehen in direkter Konkurrenz mit all den Wechselwirkungen, die für ähnliche Anionen auch beobachtet werden. Im Falle leicht polarisierbarer Anionen ist dies vor allem auch der Effekt des Ausmaßes des Einflusses der unterschiedlichen Hydratationen der Anionenaustauscherfunktionen, die zu einem Tailingeffekt neigen. Perchlorat tritt ebenfalls als Konkurrenz zu dieser Wechselwirkung auf und verringert damit den Einfluss der unterschiedlichen Hydratation auf die leicht polarisierbaren Anionen. Es handelt sich hierbei weder um eine Blockierung von Stellen, die zu selektiven Wechselwirkungen mit leicht polarisierbaren Anionen verfügbar sind, noch um die Abschirmung eines aromatischen Netzwerkes. Somit verringert ein ionischer Zusatz in den Fällen, in denen keine ideale Hydratationen der Anionenaustauscherfunktionen vorliegen, die Signalasymmetrie. Im Falle der, durch die EVOIII-Methode hergestellten Anionenaustauscher mit einer gleichmäßigen Hydratation, Anionenaustauscher ist dieser Effekt ebenfalls für eine chromatographische Trennung von Bedeutung. Die Verbesserung der Trennung ist nicht direkt aus den Chromatogrammen ersichtlich.

Die Selektivitätsänderung des Phosphats ist allerdings über die hier angestrebte Betrachtung nicht zu erklären. Den erheblichsten Einfluss auf das Retentionsverhalten des Phosphats hat die Hydratation der Anionenaustauscherfunktionen, sowie die Verschiebung des Gleichgewichtes der Deprotonierung des Phosphats. Letzteres wäre durch den Einsatz von Perchlorsäure denkbar und könnte durch die Untersuchung des Retentionsmodells geklärt werden. Einen Einfluss des Perchlorats auf die Hydratation der Anionenaustauscherfunktionen hingegen kann nicht erklärt werden.

Der Zusatz von ionischen Additiven führt auch bei den EVOIII-Anionenaustauschern zu einer verbesserten Signalsymmetrie. Allerdings ist der Effekt auf die Trennung von geringem Ausmaß, da die Anionenaustauscher bereits über eine gute Signalsymmetrie verfügen. Die Verbesserung der Signalsymmetrie ist nicht durch die Unterdrückung von π - π -Wechselwirkungen, sondern durch die Interaktion mit den Effekten zu erklären, die Bromid und Nitrat durch unterschiedliche Hydratationen der Anionenaustauscherfunktionen erfahren. Der Einsatz von Perchlorat als ionischer Eluentzusatz kann zwar zur geringfügigen Verbesserung der Trennleistung eingesetzt werden, ist aber für die Anionenaustauscher, die nach der EVOIII-Methode hergestellt wurden, nicht notwendig.

Trennung organischer Anionen

Die hier vorgestellten Anionenaustauscher, hergestellt durch die Funktionalisierung durch die EVOIII-Methode, eignen sich aber nicht nur zur Trennung anorganischer Anionen, sondern auch für die Trennung von Salzen organischer Säuren. Diese sind nicht nur in speziellen Anwendungen von Interesse, sondern treten meist auch zusammen mit der Analyse anorganischer Analyten auf. So ist die Kenntnis des Retentionsverhalten dieser Klasse von Analyten von unschätzbarem Wert. Der Anwendungsbereich der Trennung der Salze organischer Säuren ist allerdings nicht zu unterschätzen. Auch diese Anwendung findet häufig Gebrauch. Dennoch soll hier nicht eine optimale Trennung organischer Salze gezeigt werden, wie sie üblicherweise durchgeführt wird. Zur Trennung dieser Salze kommen üblicherweise Gradiententechniken mit hydroxidhaltigen Eluenten zum Einsatz, die es ermöglichen, die Vielzahl der möglichen Analyten weitaus besser zu trennen, als es für solche Anionenaustauscher möglich ist, die isokratisch mit carbonathaltigen Eluenten arbeiten.

Tabelle 8.43: Erhaltene chromatographische Ergebnisse ausgewählter Anionen organischer Säuren zur Untersuchung der Möglichkeit der Trennung dieser auf dem Anionenaustauscher DR48FSDEMA4 auf EVOIII-Basis. Temperatur_{Säule}: 333 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 0,8 ml min⁻¹, Säulendimension: 150x3 mm. Anionenaustauschkapazität: 44,9 µequiv.

<i>ident_{Analyt}</i>	Retention <i>t_S</i> / min	Trennleistung / TP m ⁻¹	Asymmetrie <i>A_S</i>	Retentionsfaktor <i>k'</i>	Selektivitätskoeffizient $\alpha_{Anion/Anion+1}$
Gluconat	0,61	4168	1,93	0,49	1,74
Acetat	1,06	6157	1,34	0,85	1,07
Lactat	1,13	6559	1,97	0,91	1,15
Formiat	1,30	7172	1,92	1,05	2,20
Propiat	2,86	4185	2,45	2,31	1,65
Malat	4,71	12858	1,72	3,80	1,09
Succiniat	5,15	12707	1,40	4,15	1,00
Tartrat	5,16	11361	2,40	4,16	1,09
Malonat	5,61	14258	1,53	4,52	1,06
Glutarat	5,94	14050	1,35	4,79	1,20
Oxalat	7,11	13595	2,42	5,73	1,06
Fumarat	7,56	12996	2,14	6,10	1,08
Maleat	8,14	10854	1,72	6,56	1,19
Adipat	9,71	12227	1,61	7,83	-

Zur Untersuchung der Möglichkeit der Trennung der Salze organischer Säuren kommt der Anionenaustauscher DR48FSDEMA4 zum Einsatz. Bei diesem Anionenaustauscher handelt es sich um ein durch die EVOIII-Methode funktionalisiertes Trägermaterial auf Basis eines polaren Ionomers FSDEMA. Der Anionenaustauscher gehört nicht zu den Anionenaustauschern, die die höchste Trennleistung im Rahmen der in dieser Arbeit untersuchten Anionenaustauscher dieses Typs zeigt und besitzt mit den Säulendimension 3x150 mm von den Standardaustauschern abweichende Dimensionen. Dennoch wurde dieser für die Trennung der Salze organischer Anionen herangezogen. Die chromatographischen Bedingungen sind, wie oben bereits erwähnt, isokratisch. Eine schematische Auftragung der Nettoretentionszeiten aller untersuchten Salze organischer Anionen ist in Abbildung 8.64 auf der nächsten Seite gezeigt. Die erhaltenen chromatographischen Ergebnisse sind in Tabelle 8.43 gezeigt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen für die verschiedenen organischen Salze unterschiedliche Retentionszeiten, was prinzipiell für eine Trennung Bedingung ist. Es zeigt sich, dass selbst durch eine isokratische Trennung organische Analyten qualitativ nachgewiesen werden können. Zum Vergleich der Retentionsleistung zeigt Sulfat unter identischen chromatographischen Bedingungen eine Retentionszeit von fast sieben Minuten, eluiert folglich zwischen Glutarat und Oxalat. Somit gehören Oxalat, Fumarat, Maleat und Adipat zu der Gruppe der Anionen, die eine stärkere Wechselwirkung mit den Anionenaustauscherfunktionen eingehen können, als das üblicherweise als letztes anorganisches Anion von einem Anionenaustauscher eluierte Sulfat. Allerdings kann für die organischen Anionen auf Grund der mangelnden Vergleichbarkeit keine Retentionsvorhersage getroffen werden. Die Retentionsreihenfolge ist allerdings variabel, durch einige Anionenaustauscher sind Probleme der Trennung von Oxalat und Sulfat bekannt, bei einigen eluiert Tartrat nach Sulfat. Die Trennung von Oxalat und Sulfat auf diesem Anionenaustauscher unter den gezeigten chromatographischen Bedingungen ist allerdings unkritisch. Die Elution erfolgt Basislinien getrennt.

Eine schematische Auftragung der erhaltenen Nettoretentionen für die Salze organischer Säuren ist in Abbildung 8.64 auf der nächsten Seite gezeigt. Die untersuchten Anionen zeigen unterschiedliche Retentionszeiten. Man erkennt, dass sie unterschiedliche Retentionszeiten zeigen, die von Glutarat bis Propiat und von Malat bis Adipat annähernd konstant ansteigen. Nur im Bereich von Propiat bis Malat ist ein starker Anstieg der Retentionszeit zu erkennen. Dadurch zeigt sich, dass für die Trennung der organischen Anionen die Anwendung einer Gradiententechnik vorteilhaft ist. Dadurch könnten die geringen Retentionszeitunterschiede der früh und spät eluierenden Gruppe der Anionen vergrößert werden und der Sprung in der Retentionszeit zwischen Propiat

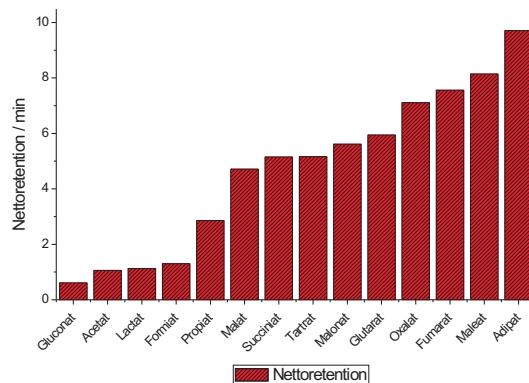


Abbildung 8.64: Erhaltene Netto-retentionszeiten ausgewählter Anionen organischer Säuren zur Untersuchung der Möglichkeit der Trennung dieser auf dem Anionenaustauscher DR48FSDEMA4 auf EVOIII-Basis. Temperatur_{Säule}: 333 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 0,8 ml min⁻¹.

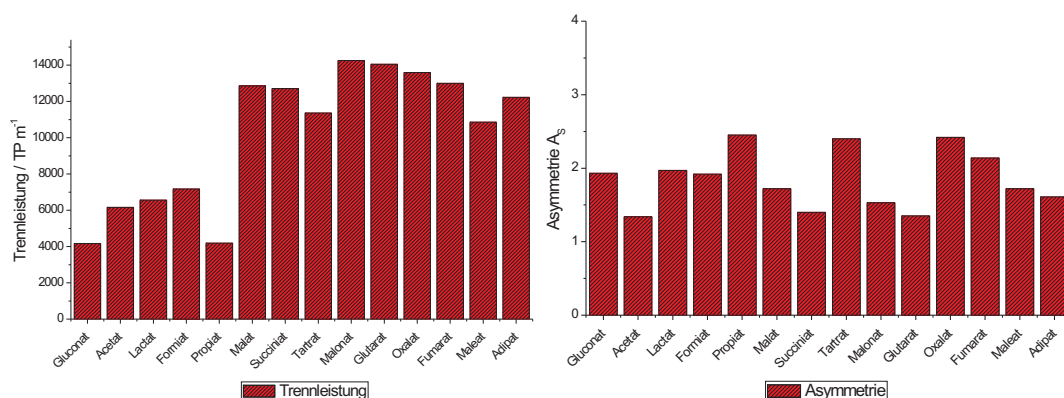


Abbildung 8.65: Erhaltene Trennleistung und Signalasymmetrie ausgewählter Anionen organischer Säuren zur Untersuchung der Möglichkeit der Trennung dieser auf dem Anionenaustauscher DR48FSDEMA4 auf EVOIII-Basis.

und Malat besser ausgenutzt werden. Dennoch ist mit diesen Anionenaustauschern eine simultane quantitative Analyse von bis zu 15 organischen und anorganischen Anionen unter isokratischen chromatographischen Bedingungen möglich. Viele kommerzielle Anionenaustauscher zeigen hingegen unter isokratischen Bedingungen keine Trennung der hier unterteilten Gruppen organischer Salze, was selbst einen qualifizierten Nachweis unmöglich macht.

Die Trennleistungen und Asymmetrien sind in Abbildung 8.65 auf der vorherigen Seite dargestellt. Die Trennleistung der organischen Analyten befindet sich in dem Bereich, den dieser Anionenaustauscher auch für anorganische Analyten zeigt. Propiat zeigt hingegen eine geringe Trennleistung. Dieser Effekt kann nicht erklärt werden. Dennoch ist die Trennleistung der ab Malat eluierenden organischen Anionen in einem Bereich, der von vielen kommerziellen Anionenaustauschern nicht erreicht wird. Auch nicht durch den Einsatz einer Gradientenelution. Dennoch ist denkbar, dass durch den Einsatz eines Anionenaustauschers, der durch die EVOIII-Methode der Funktionalisierung auf Basis eines Ionomers hergestellt wurde und eine hohe Trennleistung für anorganische Anionen aufweist, ebenfalls die Trennleistung der organischen Anionen nahezu verdreifacht werden kann. Die Asymmetrien zeigen eine ähnliche Abhängigkeit. Die Asymmetrien aller untersuchten Anionen liegt in einem Bereich von 1–2,5. Dies ist für organische Anionen ein gutes Ergebnis, allerdings nicht herausragend. Organische Anionen zeigen selten hohe Signalasymmetrien in der Anionenchromatographie. Die organischen Analyten besitzen nicht die Eigenschaften der leicht polarisierbaren Anionen, die besonders stark auf nicht identische Hydratationen der Anionenaustauscherfunktionen reagieren. Dadurch kommt es zu weniger stark ausgeprägten Signalasymmetrien. Allerdings zeigt dies auch, dass die Asymmetrien der leicht polarisierbaren Anionen, wie Bromid und Nitrat, durch eine Eigenschaft der Wechselwirkung dieser Anionen zurückzuführen ist, die organische Analyten nicht besitzen.

Die Trennung von Salzen organischer Anionen ist auf Anionenaustauschern, die durch die EVOIII-Methode der Funktionalisierung auf Basis von Ionomeren hergestellt werden, möglich. Diese Anionenaustauscher zeigen eine ausreichende Trennung dieser Analyten schon unter isokratischen Bedingungen, die üblicherweise nicht als Voraussetzung für eine solche Art der Trennung gelten. Wesentlich einfacher ist die Trennung organischer Anionen durch Anwendung einer Gradiententechnik, für die sich diese Anionenaustauscher durch die erhaltene Selektivität ebenfalls eignen würden. Trotzdem ist die Analyse 15 organischer und anorganischer Analyten auf diesen Anionenaustauschern isokratisch möglich. Die EVOIII-Anionenaustauscher sind folglich nicht nur für die Trennung anorganischer, sondern auch für die Trennung organischer Analyten geeignet.

Untersuchung der Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der chromatographischen Messung eines Anionenaustauschers führt im Gegensatz zur Umkehrphasen-HPLC nicht nur zu einer Verringerung der Retentionszeiten der Analyten. In der Umkehrphasen-HPLC kommt es zu diesem Effekt, da die Viskosität des Lösungsmittels und die Verteilungsgleichgewichte der Analyten mit der stationären Phase mit der Temperatur in gleicher Weise korrelieren. In der Anionenchromatographie unterliegt die Trennung der Analyten noch weiteren Gleichgewichten, die von der Temperatur beeinflusst werden. So kommt es durchaus zu Selektivitätsänderungen. Dies kann zur Veränderung der Selektivität ausgenutzt werden. Dem einher gehen ebenfalls die Änderung der Viskosität des Lösungsmittels, so dass für die Analyten eine verringerte Retentionszeit zu erwarten ist. Daher ist es notwendig, die Abhängigkeit der Retentionszeit der Analyten eines Anionenaustauschertyps zu bestimmen.

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die chromatographische Trennung eines Anionenaustauschers, der durch die EVOIII-Methode der Funktionalisierung der Oberfläche eines Trägermaterials hergestellt wird, kommt der Anionenaustauscher DR51FSEDMA1 zum Einsatz. Er verfügt über eine unpolare Anionenaustauscherfunktion und zeigt das für diese Funktionalisierung typische Retentionsverhalten der frühen Elution der divalenten Anionen. Dieser eignet sich in so fern für die Untersuchung, als dass das Retentionsverhalten besonders kritisch für Temperaturveränderungen angesehen werden kann, da Sulfat zwischen Bromid und Nitrat eluiert. Dadurch ist die Trennung der einzelnen Analyten durch eine geringfügige Selektivitätsänderung nicht mehr Basislinien getrennt möglich. Dies ist besonders dann von Bedeutung, wenn kein Thermostat zur

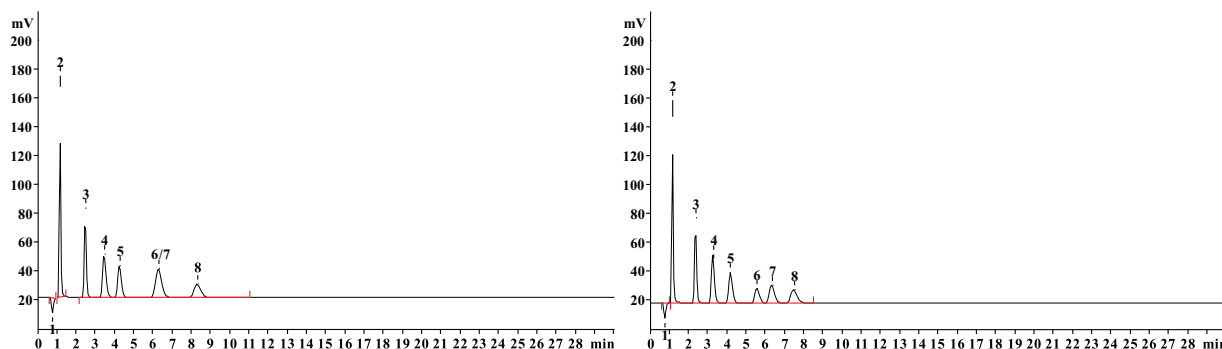


Abbildung 8.66: Chromatogramme der Messungen ausgewählter Anionen auf dem Anionenaustauscher DR51FSEDMA1. Eluent: $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat, Flussrate: $1,5 \text{ ml min}^{-1}$, Säulendimension: $100 \times 4 \text{ mm}$, Anionenaustauschkapazität: $32,0 \text{ } \mu\text{equiv}$, 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Chlorid, 4 - Nitrit, 5 - Phosphat, 6 - Bromid, 7 - Sulfat, 8 - Nitrat. Links: Temperatur_{Säule}: 303 K, Koelution von Sulfat und Bromid. Rechts: Temperatur_{Säule}: 323 K, Basislinien getrennte Auflösung aller Signale.

Tabelle 8.44: Erhaltene chromatographische Ergebnisse ausgewählter Anionen auf dem Anionenaustauscher DR51FSEDMA1 bei den untersuchten Temperaturen von 303–353 K. Eluent: $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat, Flussrate: $1,50 \text{ ml min}^{-1}$, Anionenaustauschkapazität: $32,0 \text{ } \mu\text{equiv}$.

Temperatur / K	F^-	Cl^-	NO_2^-	PO_4^{3-}	Br^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
303	0,39	1,71	2,68	3,48	5,52	5,52	7,53
313	0,39	1,65	2,61	3,47	5,12	5,63	7,11
323	0,39	1,59	2,49	3,41	4,79	5,55	6,70
343	0,41	1,62	2,51	3,54	4,72	5,82	6,61
353	0,40	1,58	2,43	3,51	4,49	5,83	6,25

Temperierung des Anionenaustauschers zum Einsatz kommt. Die Chromatogramme der erhaltenen Trennung der ausgewählten Analyten bei 303 und 323 K sind in Abbildung 8.66 dargestellt. Bei 303 K sind durch diesen Anionenaustauscher keine Basislinien getrennten Signale für Bromid und Sulfat zu erhalten. Diese koelutieren unter den gewählten chromatographischen Bedingungen. Durch die Erhöhung der Temperatur um 20 K wird eine Basislinien getrennte Auflösung aller Signale erhalten. Die Gesamtmesszeit, die für eine chromatographische Trennung benötigt wird, verringert sich um eine Minute.

Die Retentionszeiten aller untersuchten Analyten sind in Tabelle 8.44 für die untersuchten Temperaturen angegeben. Die Auflösung des Signals von Fluorid bleibt nahezu unverändert zum Totvolumensignal. Die qualitative und quantitative Bestimmung dieses Signals ist somit bei allen untersuchten Temperaturen möglich. Im Allgemeinen reagieren die früh eluierenden, monovalenten Anionen kaum auf die Veränderung der Temperatur, der Einfluss ist gering.

Um den Sachverhalt des Einflusses der Temperatur näher zu beschreiben, ist dieser in Abbildung 8.67 auf der nächsten Seite graphisch aufgetragen. Die monovalenten Anionen werden nur zu geringem Maße von der Temperaturveränderung beeinflusst. Fluorid, Chlorid und Nitrit zeigen eine leicht erniedrigte Retentionszeit durch die Erhöhung der Temperatur, die hauptsächlich auf die Änderung der Viskosität der mobilen Phase zurückzuführen ist. Ebenfalls zeigen die divalenten Anionen wie Phosphat und Sulfat diese Abhängigkeit. Sulfat weist allerdings eine sehr geringe Tendenz auf, mit erhöhter Temperatur eine erhöhte Retentionszeit aufzuweisen. Dieses Verhalten ist außergewöhnlich für Sulfat. Auf konventionellen Anionenaustauschern, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, konnte diese Abhängigkeit ebenfalls beobachtet werden. Allerdings ist die Verwendung unpolarer und wenig hydratisierter Anionenaustauscherfunktionen nicht üblich. Wesentlich häufiger werden polare und stark hydratisierte Anionenaustauscherfunktionen eingesetzt.

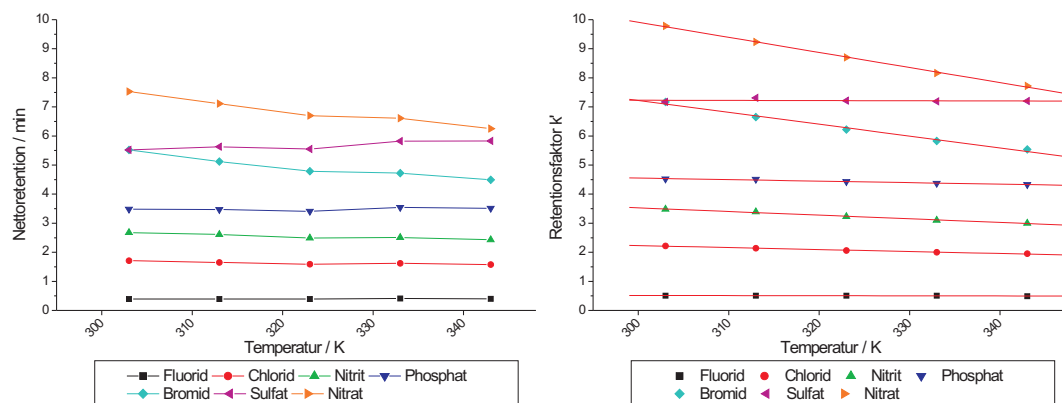


Abbildung 8.67: Auftragung der Nettoretention und des Retentionsfaktors k' gegen die untersuchten Temperaturen während der chromatographischen Trennung über einen Bereich von 303–343 K. Eluent: $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat, Flussrate: $1,50 \text{ ml min}^{-1}$.

figer finden sich solche Anionenaustauscherfunktionen, die durch die polaren Alkylsubstituenten der quartären Ammoniumgruppe eine große Hydratation erfahren. Die Hydratation beeinflusst direkt die Wechselwirkung der Analyten und ist somit ebenfalls für die Temperaturabhängigkeit des Retentionsverhalten zu berücksichtigen. Die Erhöhung der Retentionszeit durch Erhöhung der Temperatur für Sulfat ist typisch für die Anionenchromatographie und wird in den Methoden der HPLC nur für den Ionenaustausch benötigt. Dadurch dass die bisher erläuterten Anionen annähernd identische Abhängigkeiten mit der Temperatur zeigen, ist unter diesen keine Selektivitätsänderung zu erwarten.

Hingegen zeigen die leicht polarisierbaren Anionen, wie Bromid und Nitrat, eine weitaus größere Abhängigkeit der Temperatur. Die Retentionszeit von Bromid und Nitrat sinkt sehr stark mit Erhöhung der Temperatur. Innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches kommt es allerdings nicht zu einer Selektivitätsänderung. Die Retentionsreihenfolge bleibt über den gesamten untersuchten Temperaturbereich konstant. Lediglich die Auflösung und der Selektivitätskoeffizient werden von der Temperatur beeinflusst. Durch die Verringerung der Retentionszeiten von Bromid und Nitrat steigt der Selektivitätskoeffizient von Sulfat zu Bromid, sinkt aber gleichzeitig für Sulfat und Nitrat. Hingegen zeigen Phosphat und Nitrit einen konstanten Selektivitätskoeffizienten über den gesamten Temperaturbereich, da sich diese Anionen identisch verhalten, während aber gleichzeitig der Selektivitätskoeffizient von Phosphat zu Bromid sinkt. Extrapoliert man diese Abhängigkeit, so würde ab 373 K eine Retentionsreihenfolge von $\text{Br}^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ auftreten. Dies entspricht einer Selektivitätsänderung. Allerdings sind die üblicherweise verwendeten Temperaturbereiche in der Anionenchromatographie nicht so groß.

Durch eine Veränderung der Temperatur werden ebenfalls die auf dem Anionenaustauscher stattfindenden Wechselwirkungen der Analyten mit der stationären Phase beeinflusst. Dadurch kommt es zu Änderungen der vorliegenden Wechselwirkungen, die sich chromatographisch ebenfalls in der Asymmetrie und Trennleistung eines Anionenaustauscher auswirken. In Abbildung 8.68 auf der nächsten Seite ist die Abhängigkeit der Asymmetrie und der Trennleistung über den untersuchten Temperaturbereich dargestellt. Üblicherweise sollte mit Erhöhung der Temperatur eine erhöhte Trennleistung resultieren. Die Anionenaustauschprozesse und der Massentransfer zur stationären Phase werden positiv, von einer durch die Temperatur verstärkten Kinetik, beeinflusst. Dennoch zeigen die untersuchten Anionen nicht nur eine Verbesserung der Trennleistung. Bis auf zwei Ausnahmen, Nitrit und Sulfat, sinkt die Trennleistung der Analyten mit steigender Temperatur. Für Sulfat resultiert eine steigende Trennleistung. Da Sulfat von einer verbesserten Wechselwirkung mit den Anionenaustauscherfunktionen profitiert, was sich auch in der sich leicht erhöhenden Retentionsleistung auswirkt, steigt die Trennleistung dieses Anions. Der Effekt kann für Nitrit allerdings nicht erklärt werden. Die Verbesserung der Trennleistung ist allerdings nicht von einem signifikanten Ausmaß.

Die Asymmetrie der erhaltenen Signale liegt in dem für die durch die EVOIII-Methode hergestellten Anio-

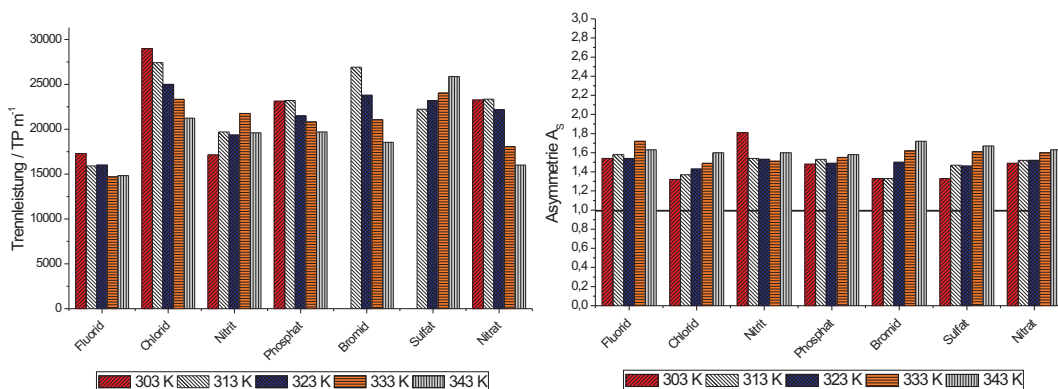


Abbildung 8.68: Abhängigkeit der Trennleistungen und der Signalasymmetrien von der untersuchten Temperatur während der chromatographischen Trennung über einen Bereich von 303–343 K. Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,50 ml min⁻¹.

enaustauscher innerhalb des üblichen Bereiches von 1 bis 2. Die Asymmetrie bleibt für alle untersuchten Analyten über den gesamten Temperaturbereich konstant. Dies ist dadurch zu erklären, dass die verbleibenden Asymmetrien der Signale bei den Anionenaustauschern, die durch die EVOIII-Methode hergestellt werden, nicht auf einen gehinderten Massentransfer zurück zu führen ist. Auch ist die elektrostatische Wechselwirkung nicht gehindert. Die verbleibenden Asymmetrien sind die Summe aus der Breite der Verteilung der Hydratation der Anionenaustauscherfunktionen, die nicht weiter minimiert werden kann, und aus dem Resultat der Eddy-Diffusion, die ebenfalls nicht weiter minimiert werden kann. Somit sind die erhaltenen Asymmetrien der Signale nicht weiter durch die Temperaturveränderung zu verbessern, da die genannten Gründe keine Temperaturabhängigkeit in Bezug auf die Asymmetrie zeigen.

Der Einfluss der Temperaturveränderung auf die chromatographisch erhaltenen Ergebnisse bei Einsatz eines EVOIII-Anionenaustauschers ist von Bedeutung. Die Retentionszeiten der untersuchten Analyten zeigen, vor allem von Bromid und Nitrat, eine starke Empfindlichkeit. Dadurch ist es möglich, innerhalb eines Temperaturbereiches von 303 bis 343 K eine Veränderung der Selektivität durch den Einsatz polarer Austauschfunktionen zu erhalten. Die Änderung der Temperatur hat hingegen keinen signifikanten Einfluss auf die Trennleistung und vor allem nicht auf die Asymmetrie dieser Anionenaustauscher. Durch geeignete Wahl der chromatographischen Bedingungen ist es somit möglich, diese Anionenaustauscher ohne Kontrolle der Temperatur einzusetzen. Die Anionenaustauscher, die durch die EVOIII-Methode der Funktionalisierung unpolarer Oberflächen erhalten werden, sind zum einen für den Einsatz ohne Temperaturkontrolle oder durch Temperaturkontrolle mit einstellbarer Selektivität in der Anionen chromatographie geeignet.

Langzeitstabilität der EVOIII-Anionenaustauscher

Die Langzeitstabilität eines Anionenaustauschers ist von immenser Wichtigkeit zur kommerziellen Vermarktung. Die Langzeitstabilität bestimmt das spätere Anwendungsgebiet der Anionenaustauscher. Üblicherweise gelten Anionenaustauscher als robust, wenn diese 1000 bis 1500 Injektionen unbeschadet überstehen. Die Anionenaustauscher auf Basis eines PS/DVB-Trägermaterials besitzen dafür die nötige mechanische und chemische Stabilität. Allerdings muss sichergestellt sein, dass die durch die radikalische Addition etablierten Anionenaustauscherfunktionen ebenfalls chemisch inert gegen die Belastung der chromatographischen Bedingungen sind. Würde der Anionenaustauscher nicht die benötigte Stabilität aufweisen, wäre der Einsatzbereich dieses Anionenaustauschers extrem eingeschränkt. Zur Überprüfung dieses Sachverhalts werden unter Standardbedingungen wiederholt chromatographische Trennungen durchgeführt. Dazu ist es nicht nötig, die Gesamtlaufzeit eines Anionenaustauschers zu simulieren. Würde dieser diese Bedingungen nicht unbeschadet überstehen, wäre dies schon nach 100–150 Injektionen zu erkennen.

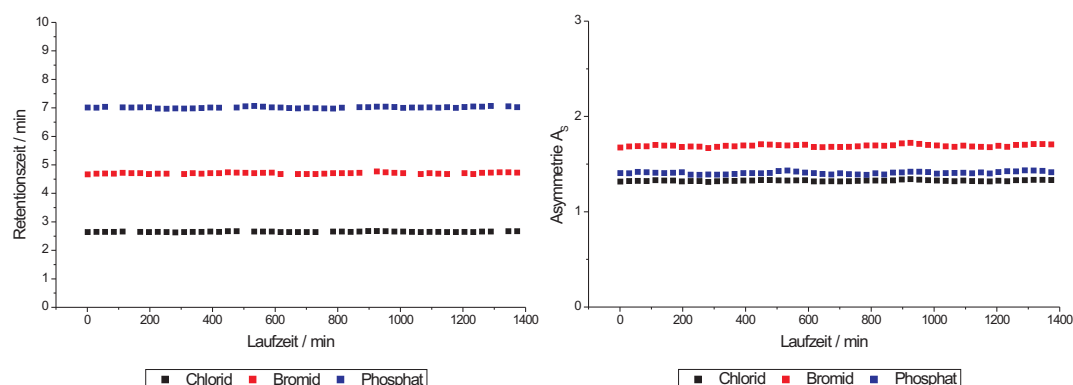


Abbildung 8.69: Langzeittest des Anionenaustauscher DR48FSDEMA4. Temperatur *Säule*: 333 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 0,8 ml min⁻¹, Säulendimension: 150x3 mm. Anionenaustauschkapazität: 44,9 μ equiv. Untersuchte Analyten sind Chlorid, Bromid und Phosphat. Links: Retentionszeit der Analyten über die Gesamtlaufzeit. Rechts: Signalasymmetrien der Analyten.

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität wird der Anionenaustauscher DR48FSDEMA4 verwendet. Dieser wurde schon für viele vorangehenden Untersuchungen verwendet und überstand somit schon vor der Untersuchung der Langzeitstabilität über 50 Injektionen. Diese sollen hier allerdings keine Berücksichtigung finden, da sie nicht entsprechend unter vergleichbaren Bedingungen dokumentiert wurden. Der Langzeittest wurde durch wiederholte Injektion einer Lösung von sieben Analyten durchgeführt. Die chromatographische Trennung wurde nach 25 Minuten beendet und wiederholt. Die untersuchten chromatographischen Parameter beziehen sich nur auf drei Analyten, die die Klasse der monovalenten, leicht polarisierbaren und divalenten Analyten abdecken. Die erhaltene Abhängigkeit der Asymmetrie und Trennleistung der Analyten Chlorid, Bromid und Phosphat ist in Abbildung 8.69 ersichtlich. Die chromatographische Laufzeit von 25 Minuten entspricht drei chromatographischen Trennungen zur Analyse anorganischer Analyten innerhalb von acht Minuten, somit wurden durch die durchgeführten 50 Injektionen 150 Bestimmungen simuliert.

Die Retentionszeit der untersuchten Analyten zeigt keine Abhängigkeit mit der Laufzeit. Die Analyten zeigen vor und nach dem Langzeittest identische Retentionszeiten. Die Schwankungen der Retentionszeiten sind unter den erhöhten Temperaturen der chromatographischen Messungen gering, da der verwendete Thermostat die erhöhte Temperatur stabilisieren kann. Zu beachten ist zudem, dass eine erhöhte Temperatur, in diesem Fall 333 K, einen chemischen Abbau der stationären Phase unter den chromatographischen Bedingungen beschleunigen würde[175]. Dennoch ist dieser unter Beobachtung der Retentionszeiten nicht ersichtlich. Dies geht auch aus den Asymmetrien der erhaltenen Signale für die Analyten hervor. Diese zeigen ebenfalls keine Abhängigkeit von der Laufzeit. Die Asymmetrien der Signale reagieren empfindlich auf den Abbau der stationären Phase. Kommt es zu einer Beschädigung des Trägermaterials oder dessen Funktionalisierung ist die Auswirkung für ein leicht polarisierbares Anion besonders groß, da diese Analyten auf Inhomogenitäten der Hydratation stark reagieren. Dennoch ist auch für das hier untersuchte leicht polarisierbare Anion Bromid keine Abhängigkeit der Asymmetrie über die Laufzeit zu erkennen. Die EVOIII-Anionenaustauscher überstehen den Langzeittest ohne Veränderung des Anionenaustauschers.

Die Anionenaustauscher, die durch die EVOIII-Methode der Funktionalisierung einer unpolaren Oberfläche erhalten werden, zeigen eine gute Beständigkeit gegenüber den chromatographischen Bedingungen. Die Retentionszeit, sowie die Asymmetrie der untersuchten Analyten, bleibt während der gesamten Untersuchung konstant. Die hier gezeigte Untersuchung entspricht 150 chromatographischen Trennungen anorganischer Anionen. Dies entspricht 10% der erwarteten Lebensdauer eines typischen Anionenaustauschers. Dennoch kann aus den hier durchgeführten Messungen, die zudem noch unter erhöhten Temperaturen durchgeführt wurden, geschlossen werden, dass die EVOIII-Anionenaustauscher die angestrebte Lebensdauer unbeschadet überleben. Die durch die EVOIII-Methode hergestellten Anionenaustauscher zeichnen sich nicht nur durch hohe Trenn-

Tabelle 8.45: Daten der Synthese des Anionenaustauschers AS11-050315-3PCmh. Die Herstellung erfolgt über die Funktionalisierung durch die EVOIII-Methode mit FSDEMA als Ionomer. Die Synthesebedingungen entsprechen den Standardbedingungen der EVOIII-Methode.

ident _{Synthese}	AS11
Trägermaterial	7,50 g P050207Cmh
Ionomersalz	FSDEMA
Menge / mg	1200
KPS / mg	1200
Reaktionsdauer / min	120
Polare Phase / w/w	0,80
Ethanol / w/w	0,20
Reaktionstemperatur / K	343
Funktionalisierung	DEMA
ident _{Säule}	AS11-050315-3PCmh

leistung und einstellbare Selektivitäten aus, sie können diese auch über einen langen Zeitraum zur Verfügung stellen.

Stand der Entwicklung zur Trennung anorganischer Anionen

Die EVOIII-Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelt. So befindet sich diese Methode angewandt als kommerzielles Produkt noch nicht auf dem Markt der Anionenaustauscher. Dies bedingt, dass dieser Anionenaustauscher noch nicht die endgültige Optimierung erfahren hat. Üblicherweise wird durch die Optimierung der Synthese und Skalierung weit über den Labormaßstab hinaus, eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Leistungsfähigkeit eines Anionenaustauschers erhalten. Eine A SUPP 10 - 100 soll in diesem Kapitel als Maßstab dienen, um die Leistungsfähigkeit der Anionenaustauscher zu zeigen, die mit durch Funktionalisierung der EVOIII-Methode erhalten werden. Die A SUPP 10 - 100 stellt einen der leistungsfähigsten Anionenaustauscher dar, der zur Zeit auf dem Markt erhältlich ist.

Zur Untersuchung der Leistungsfähigkeit wurde der Anionenaustauscher AS11-050315-3PCmh hergestellt und konfektioniert. Die Daten der Synthese sind Tabelle 8.45 aufgeführt. Die Synthesebedingungen sind identisch mit denen der Standardbedingungen zur Synthese der Anionenaustauscher durch die EVOIII-Methode. Als Ionomer kam ein polares Salz zum Einsatz. FSDEMA ist eines der polarsten Iomere, das durch die Synthese der Iomere hergestellt werden kann. Dadurch zeigt es ein Retentionsverhalten, durch das divalente Anionen unter Standardbedingungen erst nach den leicht polarisierbaren Anionen eluiert werden. Im Falle der A SUPP 10 - 100 kommt es zu einem vergleichbaren Elutionsverhalten. Allerdings wird die Retentionsreihenfolge unter den für diesen Anionenaustauscher verwendeten Messbedingungen nicht erreicht. Durch den Einsatz erhöhter Temperatur und Zusatz von Natriumhydrogencarbonat zum Eluenten eluiert der Analyt Phosphat noch vor den leicht polarisierbaren Anionen, während Sulfat nach diesen eluiert. Die Chromatogramme beider Anionenaustauscher sind in Abbildung 8.70 auf der nächsten Seite gezeigt. Der prinzipielle Unterschied zwischen beiden Anionenaustauschern in der chromatographischen Trennung liegt vor allem in der Auflösung zwischen dem Signal des Fluorids zum Totvolumensignal, die im Falle der A SUPP 10 - 100 nicht vorhanden ist. Des Weiteren zeigen Bromid und Nitrat sehr hohe Signalasymmetrien. Alle untersuchten Anionen auf den beiden Anionenaustauschern werden Basislinien getrennt voneinander aufgelöst und können qualitativ, sowie quantitativ analysiert werden. Dennoch soll ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass die verwendeten chromatographischen Bedingungen für den Anionenaustauscher, der nach der EVOIII-Methode hergestellt wurde, nicht optimiert sind.

Die erhaltenen chromatographischen Ergebnisse sind in Tabelle 8.46 auf der nächsten Seite dargestellt. Beide

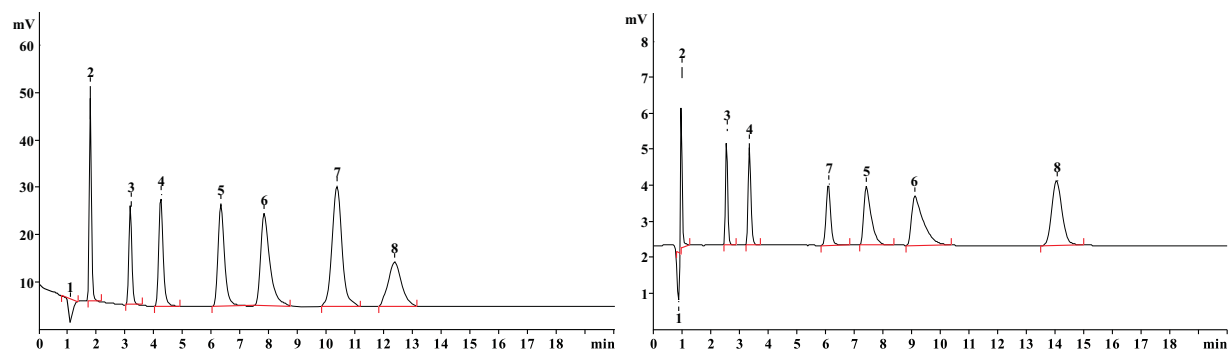


Abbildung 8.70: Vergleich der Leistungsfähigkeit eines durch die EVOIII-Methode hergestellten Anionenaustauscher gegenüber einem leistungsfähigen, kommerziellen Anionenaustauscher. 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Chlorid, 4 - Nitrit, 5 - Bromid, 6 - Nitrat, 7 - Phosphat, 8 - Sulfat. Links: AS11-050315-3PCmh, Temperatur_{Säule}: 318 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm. Rechts: A SUPP 10 - 100, Seriennummer: 040907-S42, Temperatur_{Säule}: 318 K, Eluent: 5,0 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, 5,0 mmol L⁻¹ Natriumhydrogencarbonat, Flussrate: 1,2 ml min⁻¹.

Tabelle 8.46: Ergebnisse der chromatographischen Messungen ausgewählter Anionen zum Vergleich der Leistungsfähigkeit der durch die EVOIII-Methode hergestellten Anionenaustauscher (AS11-050315-3PCmh, oben) gegenüber einem leistungsfähigen, kommerziellen Anionenaustauscher (A SUPP 10 - 100, unten).

AS11-050315-3PCmh	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S [min]	0,31	2,13	3,19	5,27	6,78	9,31	11,31
TP m ⁻¹	28855	45004	37249	36307	29785	47272	44023
Asymmetrie A _S	1,36	1,23	1,40	1,53	1,96	1,05	1,08
Retentionsfaktor k'	0,30	2,03	3,04	5,02	6,46	8,87	10,77
Selektivitätskoeffizient	6,87	1,50	1,65	1,29	1,37	1,21	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$							
A SUPP 10 - 100	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S [min]	0,10	1,68	2,47	5,23	6,55	8,25	13,18
TP m ⁻¹	20209	64413	59376	71364	38717	23659	72554
Asymmetrie A _S	1,69	1,27	1,48	1,22	2,43	3,42	1,29
Retentionsfaktor k'	0,11	1,89	2,78	5,88	7,36	9,27	14,81
Selektivitätskoeffizient	16,80	1,47	2,12	1,25	1,26	1,60	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$							

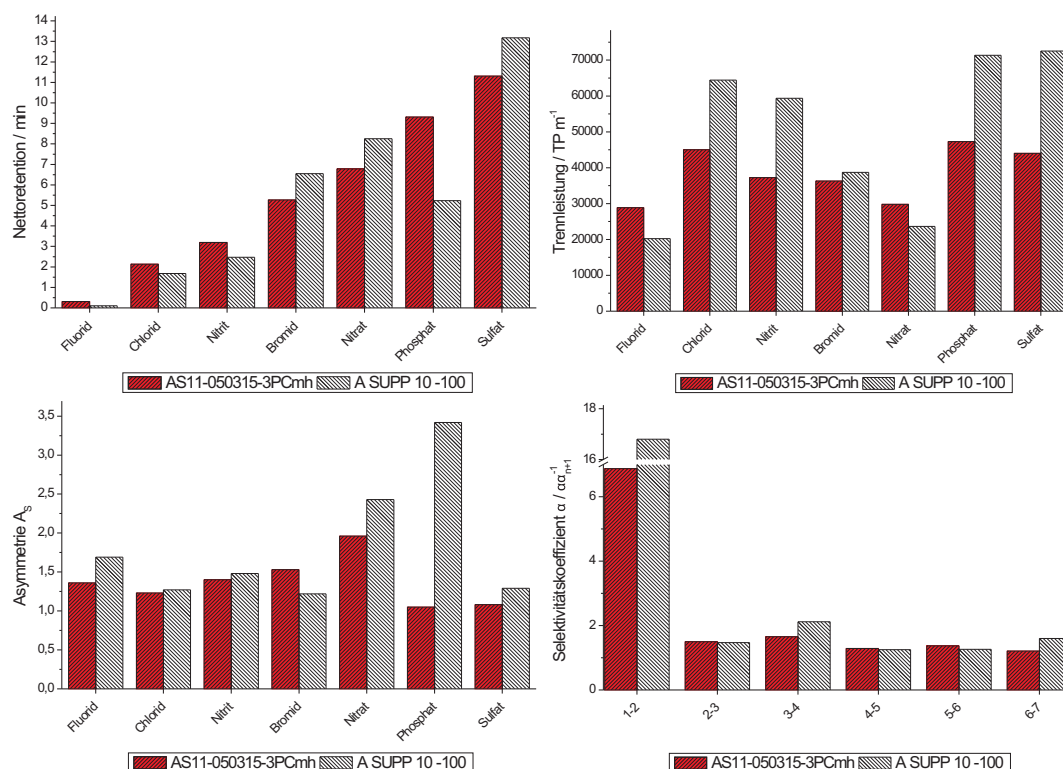


Abbildung 8.71: Ergebnisse der chromatographischen Messungen ausgewählter Anionen zum Vergleich der Leistungsfähigkeit eines durch die EVOIII-Methode hergestellten Anionenaustauscher (AS11-050315-3PCmh) gegenüber einem leistungsfähigen, kommerziellen Anionenaustauscher (A SUPP 10 - 100). Zum Vergleich wurden die erhaltenen Ergebnisse der NettoRetention, der Trennleistung, der Asymmetrie und der Selektivitätsfaktoren herangezogen.

Anionenaustauscher zeigen Trennleistungen, deren Niveau sehr hoch liegt. Die Trennleistungen beider Anionenaustauscher liegen im Bereich von 20000 bis 75000 theoretischen Böden pro Meter, wobei die Anionenaustauscher, die durch die Synthese nach der EVOIII-Methode erhalten werden, etwas geringere maximale Trennleistungen zeigen, dafür gleichzeitig nicht so geringe für Anionen wie Bromid und Nitrat, die eine hohe Asymmetrie auf dem kommerziellen Anionenaustauscher erfahren. Die chromatographische Trennung beider Anionenaustauscher ist innerhalb von 15 Minuten abgeschlossen, wobei eine A SUPP 10 - 100 eine geringfügig höhere Anionenaustauschkapazität aufweist. Der Vergleich aller erhaltenen chromatographischen Ergebnisse der beiden Anionenaustauscher ist in Abbildung 8.71 gezeigt.

Der Vergleich der NettoRetention zeigt mehr Gemeinsamkeiten der beiden Anionenaustauscher als angenommen. Fast alle untersuchten Analyten zeigen für die nach der EVOIII-Methode hergestellten Anionenaustauscher eine etwas verringerte NettoRetention gegenüber dem kommerziellen Produkt. Mit Ausnahme des Phosphats, welches eine weitaus verringerte Retention erfährt. Dieser Effekt ist allerdings auf den verwendeten Eluenten zurückzuführen, der durch die Änderung des Protonierungsgrades der Phosphatspezies das Retentionsverhalten beeinflusst.

Die Trennleistung beider Anionenaustauscher ist hingegen weniger vergleichbar. Der kommerzielle Anionenaustauscher zeigt für viele Anionen eine höhere Trennleistung als die durch die EVOIII-Methode hergestellten Anionenaustauscher. Dennoch ist der Unterschied der gemittelten Trennleistungen beider Anionenaustauscher selbst in dem frühen Entwicklungsstadium nicht von großem Unterschied. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, dass durch die gute Signalsymmetrie und die gleichmäßige Verteilung der Analyten über einen chromatographischen Lauf kein besonders hoher Anspruch an die Trennleistung bei den durch die EVOIII-Methode hergestellten Anionenaustauscher notwendig ist, um eine ausreichende Auflösung aller untersuchten Anionen

zu erhalten. Dies ist im Falle einer A SUPP 10 - 100 mit großen Problemen behaftet. Sinkt die Trennleistung der leicht polarisierbaren Anionen, wie Bromid und Nitrat, nur geringfügig ab, so kann keine Basislinien getrennte Elution dieser Signale mehr erwartet werden. Die Selektivität dieses Anionenpaares lässt sich auch durch Variation des Elutionssystems nicht weiter verbessern. Vor allem für die leicht polarisierbaren Anionen wie Bromid und Nitrat werden auf dem Anionenaustauschern des kommerziellen Typs starke asymmetrische Signalsymmetrien erhalten.

Der Vergleich der Asymmetrien der untersuchten anorganischen Anionen der hier untersuchten Anionenaustauscher zeigt diesen Zusammenhang noch einmal deutlich: Während die Anionenaustauscher, die durch Funktionalisierung durch die EVOIII-Methode hergestellt werden, über eine sehr hohe Signalsymmetrie aller Anionen verfügen, zeigen der kommerzielle Anionenaustauscher für alle Anionen eine erhöhte Asymmetrie. Vor allem für die leicht polarisierbaren Anionen wie Bromid und Nitrat sind die Asymmetrien der Signale sehr hoch. Diese werden, wie später noch gezeigt werden kann, nicht durch vermeintliche π - π -Wechselwirkungen hervorgerufen, sondern resultieren aus der Art der Funktionalisierung des Trägermaterials. Daher ist es nicht verwunderlich, dass solche Anionenaustauscher, deren Trägermaterial durch konventionelle Synthese gewonnen wird, sehr hohe Asymmetrien für bestimmte Anionen wie Bromid und Nitrat zeigen.

Der Vergleich der Selektivitätsfaktoren zwischen den jeweils eluierten Anionen zeigt, dass die Elutionsabstände beider Anionenaustauscher in etwa gleich sind. Lediglich Chlorid eluiert auf einem EVOIII-Anionenaustauscher nicht mit übermäßiger Selektivität gegenüber Fluorid. Ein Großteil der gezeigten Selektivitäten lässt sich durch das Elutionssystem einstellen und wurden im Falle einer A SUPP 10 - 100 auch nach dieser Art kontrolliert. Lediglich der Selektivitätskoeffizient von Bromid zu Nitrat stellt für die A SUPP 10 - 100 eine Schwierigkeit durch die erhöhten Asymmetrien dieser beiden Signale dar. Dadurch, dass diese über eine geringe Trennleistung verfügen, wäre es wünschenswert, wenn diese beiden Anionen mit einem größerem Selektivitätskoeffizienten voneinander getrennt wären. Durch geringfügigen Verlust an Trennleistung, vor allem aber durch das früher eluierende Bromid, wird die Basislinientrennung aufgehoben. Es kommt zur Koelution.

Der Stand der Entwicklung der durch die EVOIII-Methode der Funktionalisierung hergestellten Anionenaustauscher ist trotz des Forschungsstadiums, in der sich diese Anionenaustauscher befinden, schon vergleichbar mit einem der leistungsfähigsten Anionenaustauscher, der Metrohm A SUPP 10 - 100, auf dem Markt. Dies äußert sich nicht nur in annähernd vergleichbaren Effizienzen, sondern vor allem in Vorteilen, die die kommerziellen Anionenaustauscher nicht aufweisen. Solche Anionenaustauscher vermögen es nicht, das Signal des Fluorids Basislinien getrennt von dem Totvolumensignal aufzulösen. Zusätzlich bedingt der chemische Aufbau der A SUPP 10 - 100, dass leicht polarisierbare Anionen, wie Bromid und Nitrat, mit einer hohen Signalasymmetrie eluieren. Durch den geringen Selektivitätskoeffizienten zwischen diesen beiden Anionen führt schon ein geringfügiger Verlust an Trennleistung zu Koelution. Dies ist bei den EVOIII-Anionenaustauschern nicht zu erwarten. Zu erwarten ist bei diesen eher, dass die Trennleistung dieser Art von Anionenaustauschern noch weiter steigen, so dass diese Anionenaustauscher ähnlich hohe Trennleistungen, wie die einer A SUPP 10 - 100 erhalten. Die EVOIII-Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit zu einer konkurrenzfähigen Methode zur Herstellung von Anionenaustauschern entwickelt, die sich selbst in diesem Stadium schon mit den leistungsfähigsten Anionenaustauschern messen kann. Trotzdem wird noch eine weitere Steigerung der Leistungsfähigkeit durch Prozessoptimierung erwartet.

9 Herstellung neuartiger Latices für pellikulare Anionenaustauscher

Pelliculare Anionenaustauscher stellen gegenwärtig eine der leistungsfähigsten Klassen innerhalb der Anionenaustauscher dar. Damit eignen sich diese für den universellen Einsatz in der Ionenchromatographie, aber auch für spezielle Fragestellungen. Allerdings unterliegt dieses Konzept auch einigen Limitierungen, die sowohl durch den chemischen Aufbau, als auch durch die Trenneigenschaften dieser Phasen vorgegeben werden. Dennoch finden pelliculare Anionenaustauscher weitläufig Verwendung.

Unter pellikularen Anionenaustauscher sollen in diesem Kapitel solche verstanden werden, die von folgendem Aufbau sind: Das Trägermaterial einer solchen stationären Phase ist ein organisches Copolymer, das sphärisch ist. Die Größe des Trägermaterials wird durch das Anwendungsgebiet vorgegeben und liegt meist in einem Bereich von 3–15 μm . Dadurch eignen sich diese sphärischen Partikel für die Standardanionenchromatographie. Für die Miniaturisierung werden weitaus kleinere Trägermaterialpartikel verwendet, die analog funktionalisiert sind. Dennoch sind solche Trägermaterialien nicht weit verbreitet und finden somit auch nur wenig Anwendung. Diese sollen innerhalb dieses Kapitels keine Berücksichtigung finden. Auf dem Trägermaterial sind kleinere Partikel fixiert. Die Größe dieser Partikel liegt im Bereich von 50 bis 350 nm. Es handelt sich bei diesen kleineren Partikeln, sogenannten Latexpartikeln, ebenfalls um organische Copolymere, allerdings werden im Rahmen dieser Arbeit auch Latexpartikel vorgestellt, die nur aus einem Monomer bestehen. Unter Latexpartikeln werden all jene Partikel verstanden, die innerhalb des Größenbereiches liegen und deren sphärische Morphologie durch das Polymer vorgegeben ist und nicht durch Konformationsänderung aufgelöst werden können. Dies bedeutet, dass unter diese Definition keine Anionenaustauscher fallen, die durch Beschichtung durch Polyelektrolyte jeglicher Art hergestellt werden. Auf diese spezielle Klasse der agglomerierten Anionenaustauscher wird später eingegangen werden.

Die Fixierung der Latexpartikel auf der Oberfläche eines Trägermaterials kann durch verschiedene Arten erfolgen. Bekannt sind solche, die die Fixierung über elektrostatische Wechselwirkungen erreichen, aber auch solche, die kovalente Bindungen ausnutzen, sowie Latexpartikel, die über Van-der-Waals-Bindungen fixiert sind. Erstere finden weitaus öfters Anwendung als die, die kovalente Wechselwirkungen ausnutzen, als auch die, die die Van-der-Waals-Wechselwirkungen ausnutzen. Die Anionenaustauschkapazität wird durch die Latexpartikel bereit gestellt. Der Latexpartikel verfügt über positiv geladene funktionelle Gruppen, die für die benötigten Anionenaustauschwechselwirkungen Voraussetzung sind. Als funktionelle Gruppen können viele Elemente des Periodensystems Verwendung finden, dennoch haben sich quartäre Ammoniumgruppen als besonders geeignet herausgestellt. Diese finden auf jedem, in Rahmen dieser Arbeit betrachteten, Anionenaustauscher Verwendung. Daher werden nur diese funktionellen Gruppen berücksichtigt. Sofern die Fixierung eines Latexpartikels durch elektrostatische Wechselwirkung erfolgt, finden die funktionellen Gruppen ebenfalls für die Fixierung Verwendung. Somit muss das Trägermaterial über entgegengesetzt geladene funktionelle Gruppen verfügen.

Innerhalb dieses Kapitels soll für das Trägermaterial eine vollständige, entgegengesetzt geladene Funktionalisierung angenommen werden. Dies stellt den gegenwärtigen Entwicklungsstand kommerzieller Anionenaustauscher dar. Die meisten verwendeten Trägermaterialien verfügen über ein PS/DVB-Grundgerüst, dass sich durch gute mechanische, sowie chemische Belastbarkeit auszeichnet. Zur Fixierung der Latexpartikel muss das Trägermaterial Kationenaustauschkapazität zur Verfügung stellen. Dies geschieht bei allen kommerziellen und konventionellen pellikularen Phasen, die über eine elektrostatische Fixierung des Latexpartikels verfügen, durch vollständige Sulfonierung des Trägermaterials. Dabei wird das aromatische Netzwerk durch Sulfonierung

mit Schwefeltrioxid durchgehend und vollständig, somit ebenfalls homogen, mit Sulfonsäuregruppen funktionalisiert. Dieses Verfahren kommt bei den meisten vorgestellten Anionenaustauschern, sowie denen, die in diesem Kapitel vorgestellt werden sollen, zum Einsatz. Dennoch ist es möglich, dass nicht alle kommerziellen Anionenaustauscher über eine elektrostatische Fixierung des Latexpartikels verfügen. Die Hersteller der Anionenaustauscher geben in den wenigsten Fällen den genauen Aufbau, sowie die Synthese, aus Gründen der Geheimhaltung an.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedenste pellikulare Anionenaustauscher verwendet und hergestellt. Üblicherweise basieren die Latexpartikel aus aromatischen Styrolderivaten oder Methacrylaten. Die Synthese dieser Latexpartikel ist bekannt. Methacrylate unterscheiden sich von den Latexpartikel aus Styrol in der chemischen Stabilität und der Polarität des entstehenden Copolymers. Methacrylate weisen eine geringere pH-Beständigkeit auf. Zudem ist das verwendete Polymernetzwerk wesentlich polarer als das der aromatischen Latexpartikel. Dadurch bedingt ist die Selektivität eines Anionenaustausches unterschiedlich. Polarere Polymernetzwerke bedingen eine verstärkte Hydratation der funktionellen Gruppen und erlauben die qualitative und quantitative Bestimmung von Fluorid, das zur elektrostatischen Wechselwirkung eine stark hydratisierte Anionenaustauscherfunktion benötigt. Aromatische Netzwerke hingegen vermögen es nicht, das Signal von Fluorid Basislinien getrennt vom Totvolumensignal aufzulösen. Beide Polymernetzwerke finden Verwendung. Dennoch handelt es sich bei beiden um Latexpartikel, die durch Emulsionscopolymerisation eines Monomers und eines Quervernetzers gewonnen werden. Die Auswirkungen einer Variation des Quervernetzeranteils oder eine andere Synthesemethode sind nicht bekannt. Daher werden in diesem Kapitel Methoden aufgezeigt, aus denen Anionenaustauscher obiger Definition hervorgehen. Die so synthetisierten Anionenaustauscher sollen in diesem Kapitel charakterisiert werden und die prinzipielle Möglichkeit der Synthese aufgezeigt werden.

9.1 Allgemeine Bedeutung	219
9.1.1 Stand der Entwicklung	219
9.1.2 Verständnis pellikularer Anionenaustauscher	221
9.2 Latexpartikel unterschiedlicher Quervernetzungsgrade	225
9.2.1 Definition	227
9.2.2 Synthese und Charakterisierung	227
Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM)	229
9.2.3 Chromatographische Eigenschaften	230
Temperaturabhängigkeit	230
Einfluss ionischer Zusätze	232
9.3 Core-Shell Latexpartikel	234
9.3.1 Definition	234
9.3.2 Synthese und Charakterisierung	235
Styrol-VBC/DVB-Latexpartikel	235
Retentionseigenschaften der Styrol-VBC/DVB-Latices	237
Vinyltoluol-VBC/DVB-Latexpartikel	239
Retentionseigenschaften der Vinyltoluol-VBC/DVB-Latices	241
Chlorstyrol-VBC/DVB-Latexpartikel	243
Eigenschaften der Chlorstyrol-VBC/DVB-Latices	245
9.4 Beschichtete Latexpartikel	247
9.4.1 Definition	247
9.4.2 Synthese und Charakterisierung	248
Styrol latex ohne Quervernetzungsgrad	248
Quervernetzte PS/DVB-Latexpartikel	249
Beschichtung der Latices	250
9.4.3 Chromatographische Eigenschaften	251

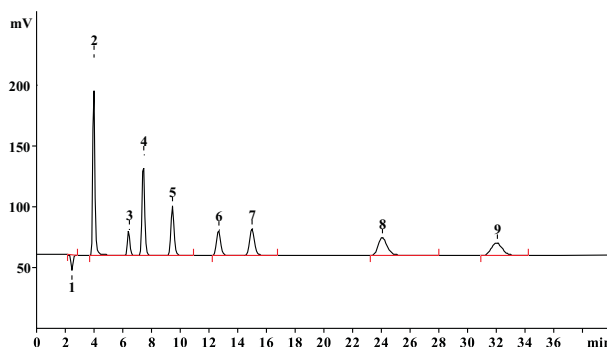


Abbildung 9.1: Chromatographische Messungen ausgewählter Anionen auf dem Anionenaustauschers Ion-Pac AS9-HC. Eluent: $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat, Temperatur_{Säule}: 303 K, Flussrate: $1,0 \text{ ml min}^{-1}$, Säulendimension: 250x4 mm, 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Bromat, 4 - Chlorid, 5 - Nitrit, 6 - Bromid, 7 - Nitrat, 8 - Phosphat, 9 - Sulfat.

9.1 Allgemeine Bedeutung

Pellikulare Anionenaustauscher haben innerhalb der letzten Dekade an Bedeutung gewonnen. Durch die Einführung der suppressierten Anionenchromatographie wurden Anionenaustauscher benötigt, die sich nicht mehr nur durch hohe Anionenaustauschkapazität auszeichnen sondern durch geringe Anionenaustauschkapazität und hohe Trennleistung. Pellikulare Anionenaustauscher auf Basis von Latexpartikeln zeichnen sich vor allem durch einen verbesserten Massentransfer aus. Diese Eigenschaft bedingt eine hohe Trennleistung dieses Anionenaustauschertyps. Ebenfalls befinden sich Kationenaustauscher dieses Typs in der Anwendung. Sie basieren allerdings auf den üblicherweise verwendeten Anionenaustauschern, nur dass auf diesen zum Kationenaustausch befähigte Latexpartikel als zweite Schicht agglomeriert sind. Durch den Einsatz der suppressierten Anionenchromatographie ist der optimale Bereich der Anionenaustauschkapazität bei $30\text{--}70 \text{ } \mu\text{equiv}$. Durch die pellikularen Anionenaustauscher ist dieser Bereich erreichbar. Die so erhaltenen Anionenaustauscher zeichnen sich vor allem durch die hohe Trennleistung für anorganische Analyten aus. So sind Trennleistungen für die Analyten bis 90000 theoretische Böden pro Meter erreichbar. Ebenfalls zeichnen sich diese Anionenaustauscher, sofern aromatische, unpolare Polymernetzwerke zum Einsatz kommen, durch eine große Signalsymmetrie für leicht polarisierbare Anionen aus. Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, dass diese Asymmetrien nicht auf den verwendeten Latexpartikel zurückzuführen sind und es wird eine Möglichkeit gezeigt, die Signalsymmetrie zu verbessern. Dennoch sollen in diesem Kapitel nur Latexpartikel betrachtet werden, die durch die Fixierung auf konventionell sulfoniertem Grundmaterial, analog zu den kommerziell erhältlichen Anionenaustauschern, diese Signalsymmetrie ebenfalls zeigen.

9.1.1 Stand der Entwicklung

Die Entwicklung auf dem Gebiet der pellikularen Anionenaustauscher ist einer ständigen Bewegung unterworfen. Diese betrifft pellikulare Anionenaustauscher auf Basis von Latexpartikeln, die auf sphärischen Trägermaterialien fixiert sind, sowie ein gesteigertes Interesse in Richtung pellikularer Anionenaustauscher, die andere Trägermaterialien verwenden. Diese Entwicklung betrifft vor allem monolithische Phasen, die sich allerdings noch im Entwicklungsstadium befinden, somit nicht kommerziell vertrieben werden und daher im Rahmen dieser Arbeit keine Berücksichtigung finden.

Eine Übersicht über kommerziell erhältliche pellikulare Anionenaustauscher ist in Tabelle 9.1 auf der nächsten Seite gegeben. Ein zu nennender Anionenaustauscher für den universellen Einsatz ist der von der Fa. Dionex vertriebene IonPac AS9-HC. Informationen über die Synthese dieses Anionenaustauscher sind kaum vorhanden, aber durch die Analyse der erhaltenen Chromatogramme kann gefolgert werden, dass es sich bei

Tabelle 9.1: Strukturelle und technische Informationen erhältlicher pellikularer Anionenaustauscher auf Basis funktionalisierter Latexpartikel, nach[39].

Bezeichnung	Partikeldurchmesser / μm	Quervernetzungsgrad / %	Latexpartikelgrösse / nm	Anwendung
IonPac AS4A-SC	13	0,5	160	Universelle Trennsäule
CarboPac PA1	10	5	350	Sulfide und Cyanide
IonPac AS7	10	5	350	Polyvalente Anionen
IonPac AS9-SC	13	20	110	Universelle Trennsäule speziell für Oxohalogenide
IonPac AS9-HC	9	15	90	Universelle Trennsäule mit hoher Kapazität
IonPac AS10	8,5	5	65	Hochkapazitative Trennsäule
IonPac AS11	13	6	85	Gradientenelutionstechniken
IonPac AS11-HC	9	6	70	Gradientenelutionstechniken mit hoher Kapazität
IonPac AS12A	9	0,2	140	Fluorid und Oxyhalogenide
IonPac AS16	9	1	200	polarisierbare Anionen
IonPac AS17	10,5	6	75	Gradientenelutionstechniken mit Standardanionen

Tabelle 9.2: Ergebnisse der chromatographischen Messung auf einer IonPac AS9-HC für ausgewählte anorganische Anionen. Temperatur_{Säule}: 303 K. Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,00 ml min⁻¹.

IonPac AS9-HC	F ⁻	BrO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	1,51	3,94	4,96	6,99	10,20	12,53	21,60	29,56
TP m ⁻¹	17639	29376	34205	33405	34300	33248	24149	29181
Asymmetrie A _S	1,56	1,30	1,25	1,25	1,26	1,25	1,49	1,25
Retentionsfaktor k'	0,60	1,58	1,98	2,80	4,08	5,01	8,64	11,82
Selektivitätskoeffizient	2,61	1,26	1,41	1,46	1,23	1,72	1,37	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$								

diesem Anionenaustauscher zumindest im Falle des Latexpartikels um ein Polymernetzwerk aus Methacrylat handelt. Das erhaltene Chromatogramm ist in Abbildung 9.1 auf der vorherigen Seite für die Trennung von acht Anionen unter Verwendung eines carbonathaltigen Eluenten gezeigt. Die Verwendung von Methacrylaten zum Aufbau eines Polymernetzwerkes beeinflusst die Polarität des Netzwerkes. Das Polymernetzwerk ist im Gegensatz zu dem eines aromatischen, hydrophoben Latexpartikels stark hydratisiert. Dies beeinflusst nicht nur die Signalsymmetrien, was bisher unbekannt war und im Rahmen dieser Arbeit erstmals aufgeklärt werden konnte, sondern auch die Auflösung des Fluoridsignals zum Totvolumensignal. Die beiden Signale sind Basislinien getrennt. Die erhaltene Retentionsreihenfolge von Br⁻ < NO₃⁻ < PO₄³⁻ < SO₄²⁻ zeigt, dass die Funktionalisierung durch ein polares Amin durchgeführt wurde. Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich um DMEA oder TEA zur Funktionalisierung der präfunktionellen Gruppen des Methacrylats. Dadurch wird erreicht, dass die divalenten Anionen stärker retardiert werden, als die leicht polarisierbaren wie Bromid und Nitrat. Die erhaltenen chromatographischen Ergebnisse sind in Tabelle 9.2 gezeigt. Ein weiteres typisches Merkmal dieses Anionenaustauschers, das aber generell bei allen pellikularen Anionenaustauschern beobachtet werden kann, ist die Retentionsreihenfolge für Bromat. Durch Bromat kann auf die lokale Ladungsdichte geschlossen werden. Es ist ein empfindlicher Indikator für die Dichte der vorliegenden Ladungsverteilung. Während oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher über eine einzige Schicht funktioneller Gruppen verfügen, die zudem untereinander noch räumlich voneinander entfernt sind und somit als Punktladungen angesehen werden können, bestehen Lat-

expartikel aus einem dreidimensionalen Netzwerk ladungstragender Monomere. Eine solche dreidimensionale Anionenaustauscherdichte beeinflusst Bromat empfindlich. Dadurch eluiert Bromat auf pellikularen Anionenaustauschern vor Chlorid, während es auch oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschern nach Chlorid eluiert wird.

Der vorgestellte Anionenaustauscher ist ein typischer Vertreter der pellikularen Anionenaustauscher. Die Funktionalisierung ist ähnlich denen der Oberflächenfunktionalisierten, meist kommen polare Amine zum Einsatz. Das verwendete Polymernetzwerk der Latexpartikel ist entscheidend für die erhaltene Auflösung von Fluorid und zuletzt auch verantwortlich für die erhaltene Signalsymmetrie. Die Anionenaustauscher werden teilweise für spezielle Trennprobleme eingesetzt, eignen sich allerdings vornehmlich für die Trennung anorganischer Anionen. Über die verwendeten Latexpartikel sind nur wenig Informationen verfügbar. Allerdings ist diese Komponente für den Anionenaustausch verantwortlich und beeinflusst diese maßgeblich. Somit kann durch Veränderung des Latexpartikels die Trennung beeinflusst werden. Die Synthese, sowie spezielle Selektivitäten in Bezug auf die verwendeten Latexpartikel, sollen in diesem Kapitel an Hand neuer Entwicklungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, auf diesem Gebiet gezeigt werden.

9.1.2 Verständnis pellikularer Anionenaustauscher

Unabhängig der unterschiedlichen Herstellungsverfahren und der Verwendung verschiedener Monomere besitzen alle pellikularen Anionenaustauscher auf Basis von Latexpartikeln einen einheitlichen Aufbau. Es handelt sich in allen Fällen um ein sphärisches Trägermaterial, auf dem die Latexpartikel fixiert sind. Diese ordnen sich auf der Oberfläche eines Trägermaterials dicht an und sind für den Anionenaustausch verantwortlich[176]. Dieser Aufbau gilt strenggenommen auch für andere Träger, diese sollen hier allerdings nicht betrachtet werden[177].

Zur Fixierung der Latexpartikel hat sich ein Konzept durchgesetzt. Die elektrostatische Fixierung eines Latexpartikels auf der Oberfläche eines entgegengesetzt geladenen Trägermaterials ist bedingt durch die Synthese am einfachsten zu kontrollieren. Obwohl dieses Konzept einige Nachteile in sich birgt, hat es sich in der Vergangenheit bewährt. Die Latexpartikel benötigen zum Anionenaustausch Anionenaustauscherfunktionalitäten, die gleichzeitig auch zur elektrostatischen Fixierung der Latexpartikel auf der Oberfläche genutzt werden. Somit ordnen sich die Latexpartikel in einer Einzelschicht, die vollständig und dicht gepackt ist, an. Dies ist in Abbildung 9.2 auf der nächsten Seite gezeigt. Die Latexpartikel bedecken die Oberfläche des sphärischen Trägermaterials überwiegend. Dazu ist es notwendig, das Trägermaterial so zu funktionalisieren, dass dies auf der gesamten Oberfläche Kationenaustauscherfunktionen bereitstellt. Üblicherweise wird dies dadurch erreicht, dass Trägermaterialien vollständig mit Schwefeltrioxid umgesetzt werden. Dadurch enthalten diese nicht nur auf der Oberfläche Sulfonsäuregruppen, sondern auch innerhalb der Porenstruktur und zudem auch teilweise innerhalb des Polymernetzwerkes. Die konventionelle Sulfonierung führt zu Kationenaustauschkapazitäten im Bereich von $2000 \mu\text{equiv g}^{-1}$. Dadurch wird die Möglichkeit eröffnet, die Oberfläche gleichmäßig mit einer Einzelschicht Latexpartikel zu belegen.

Der Latexpartikel stellt die zum Anionenaustausch benötigte Anionenaustauschkapazität bereit. Dies wird durch die Copolymerisation eines präfunktionellen Monomers mit einem quervernetzenden Monomer erreicht. Durch anschließende Funktionalisierung mit einem geeignetem Funktionalisierungsreagenz, wird eine Anionenaustauschfunktion erhalten. Im Falle aromatischer Copolymere kommen hier hauptsächlich Vinylbenzylchlorid als präfunktionelles Monomer und Divinylbenzol als quervernetzendes Monomer zum Einsatz. Ersteres wird üblicherweise mit einem tertiärem Amin funktionalisiert, um eine quartäre Ammoniumgruppe zu erhalten. Die Latexpartikel konventioneller Anionenaustauscher besitzen einen Quervernetzungsgrad von 0,5 bis 20%. Die Struktur des zum Anionenaustausch verwendeten Copolymers ist in Abbildung 9.3 auf der nächsten Seite gezeigt. Das Polymernetzwerk des Latexpartikels ist quellfähig durch den geringen Quervernetzungsgrad. Üblicherweise ist der Quervernetzungsgrad für die mechanische Stabilität eines Partikels notwendig, um die chromatographischen Bedingungen zu überstehen. Im Falle der Latexpartikel ist dieser nicht notwendig, da die mechanische Belastung nicht gerichtet auf die Latexpartikel einwirkt und somit diese nur einen gewissen

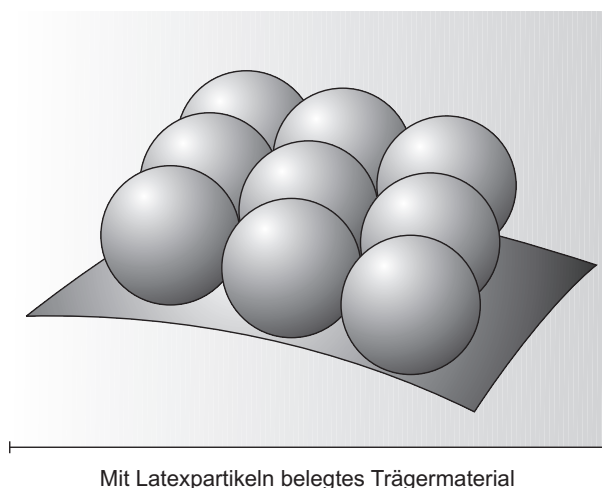


Abbildung 9.2: Schematischer Aufbau eines pellikularen Anionenaustauschers auf Basis von Latexpartikeln. Die Latexpartikel sind auf der Oberfläche agglomeriert und stellen die Anionenaustauscherfunktionalitäten bereit. Die Latexpartikel ordnen sich, sofern möglich, in einer dichten Packung an. Ein Latexpartikel besteht dabei aus einem quellfähigen Polymernetzwerk aus funktionalisierten Monomeren und ist niedrig quervernetzt [177].

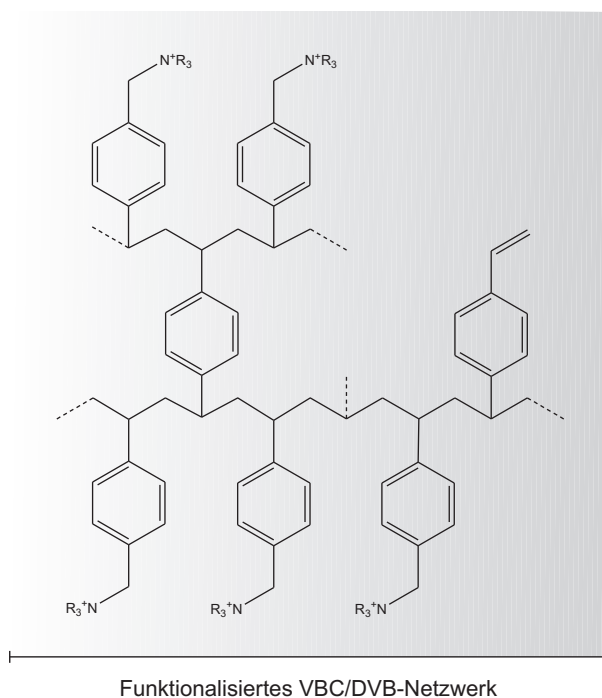


Abbildung 9.3: Struktur eines aromatischen Polymernetzwerkes aus funktionalisiertem VBC und DVB. Die Funktionalisierung erfolgt üblicherweise durch ein tertiäres Amin, dass die benötigte Austauscherfunktionalität durch eine quartäre Ammoniumgruppe bereitstellt. So sind größte Teile des Netzwerkes funktionalisiert.

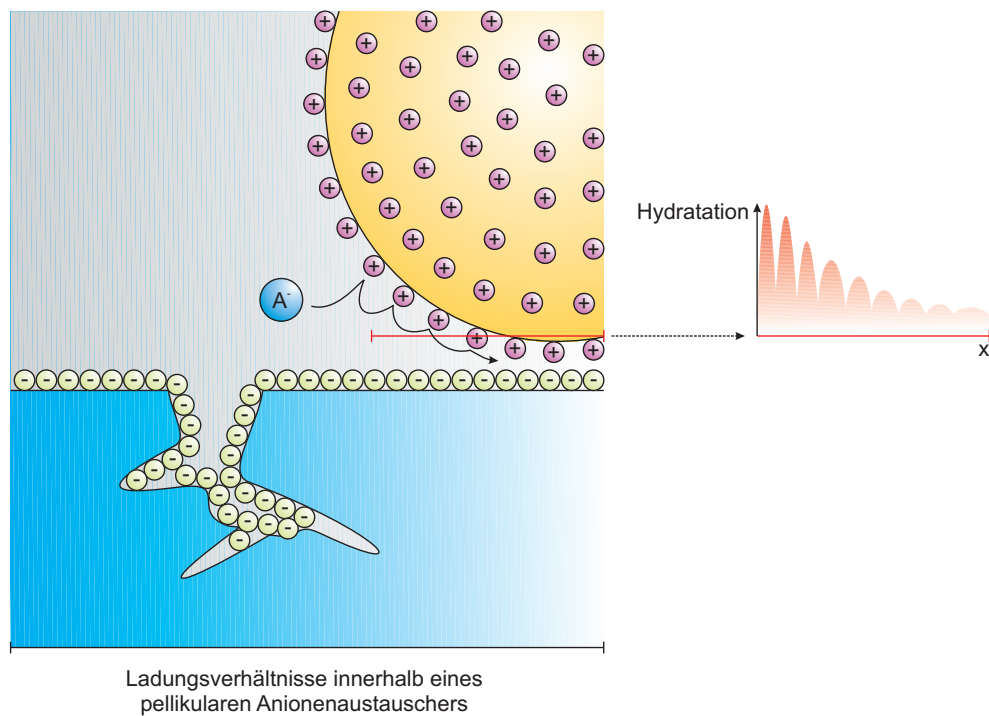


Abbildung 9.4: Schematische Darstellung eines Latexpartikels, der elektrostatisch auf der Oberfläche eines porösen Trägermaterials gebunden ist. Andeutung einer elektrostatischen Wechselwirkung eines Anions mit den Anionenaustauscherfunktionalitäten in der Nähe der vollständig sulfonierten Oberfläche. Der Ausschnitt zeigt die unterschiedliche Hydratation, hervorgerufen durch zusätzliche Konkurrenzwechselwirkungen mit den Sulfonsäuregruppen und der Nähe zur unpolaren Oberfläche des Trägermaterials, der Anionenaustauscherfunktionen in der Nähe der Oberfläche[178]. Diese beeinflusst maßgeblich durch die Inhomogenität der Hydratation die Wechselwirkung des Anions und führt zu den beobachteten Signalasymmetrien der leicht polarisierbaren Anionen.

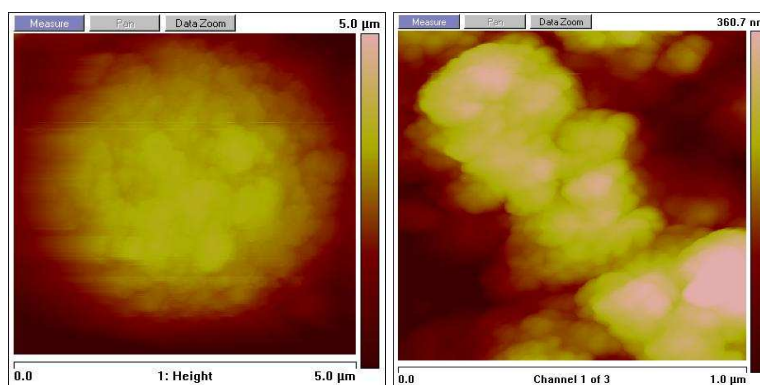


Abbildung 9.5: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines pellicularen Anionenaustauschers auf Basis von funktionalisierten Latexpartikeln. Die Bindung der Latexpartikel erfolgt elektrostatisch auf der Oberfläche des Trägermaterials[179]. Links: Belegter Trägermaterialpartikel mit $4,8 \mu\text{m}$ Durchmesser, Auflösung $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}^2$. Rechts: Ausschnitt einer makroskopischen Struktur der Morphologie des belegten Trägermaterialpartikels, Auflösung $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$.

Quervernetzungsgrad benötigen, um die vorgegebene Morphologie zu erhalten. Die Quellfähigkeit eines Latexpartikels kann durch Größenbestimmung vor und nach der Funktionalisierung des präfunktionellen Monomers bestimmt werden. Ein Latexpartikel von 100 nm Durchmesser verdreifacht sich durch die Funktionalisierung. Dadurch, dass dieser unpolar in wässriger Lösung vorliegt und nach der Funktionalisierung bestrebt ist, die funktionalisierten Monomere zu hydratisieren, nimmt dessen Größe immens zu. Dies kann durch den Einsatz von Quervernetzern innerhalb gewisser Grenzen unterbunden werden. Dennoch zeigt dies, dass es sich bei den Latexpartikeln nicht um starre Gebilde handelt.

Der Anionenaustauschprozess an einem pellikularen Anionenaustauscher ist elektrostatischer Natur. Die Latexpartikel sind ebenfalls durch elektrostatische Wechselwirkung auf dem Trägermaterial fixiert. Die herkömmliche Betrachtungsweise des Anionenaustauschprozesses eines pellikularen Anionenaustauschers berücksichtigt das Trägermaterial und dessen Wechselwirkung mit dem Latexpartikel nicht. Daher ließen sich bisher einige auftretende Phänomene der pellikularen Anionenaustauscher nicht erklären. Der Anionenaustausch findet in der üblichen Betrachtungsweise nur bedingt durch den Latexpartikel statt. Dieser stellt Anionenaustauschfunktionen nahe der Oberfläche ohne Porenstruktur zur Verfügung. Aber auch innerhalb des Latexpartikels stehen Anionenaustauscherfunktionen zur Wechselwirkung bereit. Diese sind ebenfalls am Anionenaustauschprozess beteiligt und unterliegen nicht den Beschränkungen des niedrigen Massentransfers innerhalb eines Polymernetzwerkes, da die Latexpartikel über eine geringe Quervernetzung und eine starke Hydratation verfügen.

Allerdings verfügen nicht alle Anionenaustauscherfunktionen über eine gleichmäßige Hydratation, die sich maßgeblich auf die Symmetrien auswirkt. Dies kann durch Einbeziehung des Trägermaterials in den Anionenaustauschprozess erklärt werden. Wird berücksichtigt, dass die Anionenaustauscherfunktionen in der Nähe des Trägermaterials zusätzlicher elektrostatischer Wechselwirkung unterworfen sind, kann erklärt werden, wie es zu diesem Effekt kommt. Dies ist in Abbildung 9.4 auf der vorherigen Seite schematisch gezeigt.

Eine unterschiedliche Hydratation von Anionenaustauscherfunktionen führt, wie bereits eingehend erläutert, zu einer Überlagerung von ideal gaußförmigen Signalsymmetrien mit Tailing- und Frontingeffekten. Durch Überlagerung vieler unterschiedlicher Hydratation wird aus der Summe dieser Signalsymmetrien ein Tailingeffekt eines gaußförmigen Signals erwartet. Besonders empfindlich reagieren die leicht polarisierbaren Anionen auf unterschiedliche Hydratationen. Durch eine elektrostatische Bindung eines Latexpartikels auf einem Trägermaterial treten die dem Trägermaterial nahen Anionenaustauscherfunktionen in elektrostatische Wechselwirkung mit dem Trägermaterial. Dadurch wird der Ionenaustauschprozess nicht mehr nur durch das Gleichgewicht mit dem Eluenten beeinflusst, sondern zusätzlich durch andauernde Konkurrenzwechselwirkung mit den Sulfonsäuregruppen der Oberfläche. Durch die gesteigerte Elektroneutralität sinkt die Hydratation der Anionenaustauscherfunktionen der Gruppen, die der Oberfläche zugewandt sind. Dadurch, dass vor allem der Latexpartikel einen kleinen Radius besitzt, ist die Distanz zwischen den Sulfonsäuregruppen und den Anionenaustauscherfunktionen unterschiedlich. Es entsteht ausgehend vom Schnittpunkt beider Sphären eine zunehmende Hydratation der Anionenaustauscherfunktionen des Latexpartikels, die ab einem gewissen Abstand von diesem konstant bleibt. Werden genügend Anionenaustauscherfunktionen betrachtet, resultiert so eine kontinuierliche Zunahme der Hydratation mit steigendem radialem Abstand. Dadurch zeigen pellikulare Anionenaustauscher, deren Latexpartikel aromatisch sind, eine besonders hohe Signalasymmetrie für die leicht polarisierbaren Analyten.

Latexpartikel auf Basis von Methacrylaten, sowie die vorgestellten EVOII- und EVOIII-Anionenaustauscher, sowie die in Kapitel 10 auf Seite 255 gezeigten Anionenaustauscher auf Basis von EVOIII-funktionalisierten Trägermaterial, zeigen nur in geringem Maße diesen Effekt. Latexpartikel auf Basis von Methacrylaten zeigen diesen Effekt ebenfalls nur in geringem Maße. Dies ist allerdings nicht, wie in der Literatur fälschlicherweise beschrieben ist, auf die nicht vorhandene Möglichkeit von π - π -Wechselwirkungen der Analyten zurückzuführen, sondern auf die Hydratisierung des Polymernetzwerkes[129, 32]. Die Hydratisierung einer Kationen- oder Anionenaustauscherfunktion wird nicht nur durch die Polarität der Austauscherfunktion bestimmt, sondern in großem Maße auch von der Umgebung des Polymernetzwerkes, an das die Anionenaustauscherfunktion gebunden ist. Dies ist bei genauerer Betrachtung von Methacrylat-Latexpartikeln aus den Chromatogrammen schon

ersichtlich. Methacrylate weisen ebenso, wie die aromatischen Vertreter, Signalasymmetrien für die leicht polarisierbaren Anionen auf. Ein weiterer Anhaltspunkt zur Widerlegung der Theorie der π - π -Wechselwirkungen wird durch die Anionenaustauscher auf Basis von Methacrylaten daher selber gegeben. Diese Materialien besitzen nicht die Möglichkeit zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen, zeigen aber Ansätze von Signalasymmetrien, die anderen Ursprungs sein müssten. Tatsächlich ist der Einfluss von π - π -Wechselwirkungen bei beiden Copolymernetzwerken nicht vorhanden. Die Signalasymmetrien resultieren aus der unterschiedlichen Hydratation der Anionenaustauscherfunktionen. Der Unterschied liegt in der Polarität des verwendeten Polymernetzwerkes. Methacrylate sind wesentlich polarer und stärker hydratisiert. Da die Hydratation einer Anionenaustauscherfunktion die Summe aus der elektrostatischen Ladung, der Polarität der Alkylsubstituenten und des Polymernetzwerkes ist, ist die Hydratation eines Methacrylats immer höher als die eines aromatischen Netzwerkes, so auch in Nähe der Oberfläche eines sulfonierten Trägermaterials. Daher ist der Effekt der Elektroneutralität weitaus weniger ausgeprägt und somit wesentlich kleiner. Dieser Effekt ist direkt aus den erhaltenen Chromatogrammen ersichtlich, da auch Anionenaustauscher auf Basis von Methacrylaten Signalasymmetrien für die leicht polarisierbaren Anionen zeigen.

In Abbildung 9.5 auf Seite 223 ist eine Aufnahme eines pellikularen Anionenaustauschers durch Rasterkraftmikroskopie gezeigt. Es handelt sich hierbei um einen vollständig aromatischen Anionenaustauscher. Diese Aufnahmen zeigen, dass die Oberfläche des Trägermaterials komplett mit Latexpartikeln belegt ist und diese dicht gepackt die Oberfläche bedecken. Interessanterweise bedecken die Latexpartikel tatsächlich dicht gepackt, ohne gegenseitige Abstoßung, die Oberfläche lückenlos[179]. Dies kann durch die durchgeführten Untersuchungen nicht erklärt werden, da es sich bei den Latexpartikeln um hoch geladene Polymernetzwerke handelt. Allerdings handelt es sich, wie oben schon erwähnt, nicht um starre Gebilde. Latexpartikel besitzen die Möglichkeit, sich zu deformieren. Ebenfalls ist daher eine Untersuchung dieser Anionenaustauscher unter den Bedingungen eines Rasterelektronenmikroskopes nicht sinnvoll, da Latexpartikel durch Dehydrierung die Morphologie stark ändern. Dadurch erscheinen diese in solchen Untersuchungen nicht den chromatographischen Bedingungen entsprechend. Die Rasterkraftmikroskopie lässt es zu, solche Anionenaustauscher unter chromatographischen Bedingungen in hydratisierter Form zu untersuchen. Daher ist diese Methode für die in diesem Kapitel untersuchten Anionenaustauscher sinnvoll.

Pellikulare Anionenaustauscher verfügen weitestgehend über einen identischen Aufbau. Die Hydratation des Polymernetzwerkes bestimmt maßgeblich die erhaltene Signalsymmetrie bei Durchführung einer chromatographischen Trennung. Daher sind Signalsymmetrien von Anionenaustauscher auf Basis von Methacrylatlatexpartikeln nicht mit denen aromatischer Latexpartikel vergleichbar. Die Reduktion der erhaltenen Signalasymmetrien für aromatische Latexpartikel kann nicht durch eine Änderung des Herstellungsverfahrens der Latexpartikel erwartet werden. Dennoch ist es sinnvoll, die Trennung durch eine andersartige Morphologie von Latexpartikeln zu beeinflussen[180]. Dies soll in diesem Kapitel gezeigt werden.

9.2 Latexpartikel unterschiedlicher Quervernetzungsgrade

Pellikulare Anionenaustauscher auf Basis von Latexpartikeln werden durch verschiedene Parameter charakterisiert. Diese Informationen sind für Anionenaustauscher weitestgehend verfügbar. So unterteilen sich die pellikularen Anionenaustauscher in Partikeldurchmesser des Trägermaterials, sowie des Latexpartikels. Zudem findet sich meist eine Angabe über den verwendeten Quervernetzungsgrad[181]. Während sich aus den ersten beiden Parametern direkt eine Gesamtpartikelgröße errechnen lässt, deren Einfluss auf die chromatographische Effizienz Auswirkung hat und bekannt ist, ist die Angabe des Quervernetzungsgrades eher ein Verkaufsargument, als eine Information. Diese lässt keine Rückschlüsse auf die chromatographischen Trenneigenschaften zu. Weitergehend muss erwähnt werden, dass es sich bei dieser Angabe lediglich um die Massenanteile der eingesetzten Monomere während der Emulsionpolymerisation handelt, die Angabe demnach nicht zwingend die durchschnittliche Zusammensetzung beschreibt, sowie die Zusammensetzung des Latexpartikels nicht homogen sein muss. Dennoch resultiert durch die unterschiedliche Quervernetzung ein in der chromatographischen Trennung ersichtlicher Unterschied.

Der Anteil des Quervernetzers bestimmt die Flexibilität des Polymernetzwerkes des Latexpartikels[182]. Da es sich bei den verwendeten Quervernetzungsgraden von wenigen Massenprozenten um flexible Partikel handelt, ist deren Quellsfähigkeit maßgeblich von der Quervernetzung abhängig. Aus einer gesteigerten Quellsfähigkeit resultiert eine unterschiedliche Hydratation. Ist ein Partikel in der Lage, die Anionenaustauscherfunktionen vollständig zu hydratisieren, ist dieser einem Quellvorgang unterworfen. Diesem kann durch Erhöhung des Quervernetzungsgrades entgegengewirkt werden. Somit kann die Hydratation über den Quervernetzungsgrad beeinflusst werden. Dennoch darf nicht unberücksichtigt werden, dass es sich bei der Copolymerisation eines Quervernetzers nicht um eine homogene Verteilung der beiden Monomere handelt.

Die Partikel werden üblicherweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt. Durch die unterschiedliche Löslichkeit der Monomere kommt es zu unterschiedlichen Quervernetzungsgraden über den Radius eines Partikels. Das unlöslichere Monomer wird eher nahe dem Mittelpunkt des Latexpartikels polymerisiert werden, wobei das in wässriger Phase löslichere Polymer nahe der Oberfläche polymerisiert wird. Dies kann bei geeigneter Wahl der Polymere gezielt zur Herstellung von Kern-Hülle-Partikeln ausgenutzt werden. Im Falle von VBC und DVB sind die Löslichkeiten nicht so stark von einander unterschiedlich, dass es zu einer vollständigen räumlichen Trennung der Monomere während der Emulsionspolymerisation kommt; allerdings ist auch deren Aufbau über den Radius eines Partikels nicht homogen. Da VBC hydrophiler als DVB ist, wird der Quervernetzungsgrad vom Mittelpunkt eines Partikels nach außen hin radial abnehmen. Im Falle von geringen Quervernetzungsgraden ist dies nicht von Bedeutung, da der Anteil dieses Einflusses kaum merklich ist. Wird die Quervernetzung aber erhöht, so ist es von Bedeutung, dass der Kern eines solchen Partikels über einen sehr hohen Quervernetzungsanteil verfügt, der Außenbereich hingegen nur gering quervernetzt ist und eine weitaus höhere Quellsfähigkeit besitzt.

Zudem ist ein weiterer Nebeneffekt der Quervernetzung die erhältliche Kapazität des Anionenaustauschers, die direkt mit dem Quervernetzungsgrad einher geht. Der Quervernetzer ist üblicherweise DVB, das sich nicht zur späteren Funktionalisierung eignet. Nur das verwendete präfunktionelle Monomer kann nach einer geeigneten Funktionalisierung eine quartäre Ammoniumgruppe für den Anionenaustausch bereitstellen. Im Falle der Änderung weniger Prozente des Quervernetzungsanteils ist dies ebenfalls nicht von Bedeutung und kann durch die Größe des Latexpartikels ausgeglichen werden. Verzehnfacht sich allerdings die Quervernetzung kann der Kapazitätsverlust nicht durch Verzehnfachung des Austauschvolumens der Latexpartikelschicht ausgeglichen werden, da sich die Gesamtgröße des Trägermaterials dadurch erheblich ändert und im Falle einer ausreichenden Größenzunahme die Latexpartikel ebenfalls mechanisch durch den chromatographischen Prozess belastet werden. Das hier erläuterte Verhalten bezieht sich auf die Annahme, dass das gesamte Partikelvolumen zur Anionenaustauschkapazität beiträgt. Im Falle, dass nur eine gewisse äußere Schichtdicke für den Anionenaustauschprozess von Bedeutung ist, relativiert sich die Annahme in so fern, dass erst bei Erhöhung des Quervernetzeranteils über ein Maß hinaus, das nur den Kern eines Partikels betrifft, der Effekt des Verlustes der Anionenaustauschkapazität auftritt.

Der Quervernetzungsgrad wird zur Einteilung von pellicularen Anionenaustauschern herangezogen. Die Einflüsse des Quervernetzungsgrades wirken sich auf dessen Anionenaustauschkapazität und das Quellverhalten aus. Daher sollten Partikel unterschiedlicher Quervernetzungsgrade über unterschiedlich hydratisierte Anionenaustauscherfunktionen verfügen, die die Selektivität einer chromatographischen Trennung nachhaltig beeinflussen. Dies ist allerdings nur unter der Annahme gültig, dass der Quervernetzungsgrad die Anionenaustauscherfunktionen beeinflusst, die an der chromatographischen Trennung beteiligt sind. Sofern sich die Anionenaustauscher nur in den äußeren Regionen eines sphärischen Latexpartikels befinden und der Quervernetzer durch die unterschiedliche Löslichkeit nur nahe des Zentrums des Latexpartikels polymerisiert wird, sollte der Einfluss des Quervernetzungsgrades auf die erhaltene Trennung zu vernachlässigen sein. Somit wäre auch die Angabe des Quervernetzungsgrades eines Latexpartikels, der auf einem Trägermaterial agglomeriert ist, nicht von Bedeutung.

Tabelle 9.3: Einwaagen der Synthese und Ergebnisse der Größenbestimmung der hergestellten Latexpartikel mit variierendem Quervernetzungsgrad.

ident _{Latex}	VBC / mg	DVB / mg	QV / %	PV / %	d _p / nm	PI
L0007-A	2,392	0,051	2,0	5,29	66,5	0,90
L0006-B	2,339	0,087	3,5	5,25	63,9	0,49
L0008-A	2,276	0,115	4,8	5,18	56,2	0,23
L0003-B	2,072	0,331	7,6	5,26	63,8	0,37
L0004-A	2,014	0,358	15,1	5,12	94,1	0,28
L0005-A	1,809	0,587	24,5	5,15	148,0	0,20
L0010-A	1,493	0,902	37,7	5,19	nb	nb
L0010-B	1,507	0,911	37,7	5,24	nb	nb
L0009-A	1,224	1,216	49,8	5,28	nb	nb
L0009-B	1,215	1,207	49,8	5,25	nb	nb

9.2.1 Definition

Durch Variation der Quervernetzungsgrade lässt sich die Morphologie des synthetisierten Latexpartikels beeinflussen. Der Quervernetzungsanteil eines Latexpartikels wird durch die Einwaage der Monomere vor der Emulsionspolymerisation bestimmt. Eine nachträgliche Analyse des Quervernetzungsgrades ist nicht möglich, da die erhaltenen Partikelgrößen keine eingehende Untersuchung durch ¹H- oder ¹³C-NMR zulassen[183]. Auch die quantitative Bestimmung über andere Methoden, zum Beispiel Infrarotspektroskopie, ist für diese Partikel nicht geeignet. Daher muss eine Charakterisierung durch die Anwendung der Latexpartikel in der Chromatographie indirekt erfolgen. Die Morphologie sollte sich unter den oben gemachten Annahmen in der Chromatographie durch eine Veränderung der Selektivität zeigen. Dies soll in diesem Kapitel untersucht werden.

9.2.2 Synthese und Charakterisierung

Zur Herstellung eines pellikularen Anionenaustauschers werden zwei Komponenten benötigt: Trägermaterial und Latexpartikel. Das Trägermaterial, das im Rahmen dieser Untersuchung verwendet wurde, ist ein konventionell sulfoniertes Trägermaterial. Dies wurde durch Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Dadurch wird eine vollständige Sulfonierung zumindest der Oberfläche dieses Trägermaterials erhalten. Das verwendete Trägermaterial wurde sieben mal sedimentiert und von Partikelbruchstücken befreit. Die Chargen P240203AmhS2 und P191503BmhS2 des Trägermaterials sind identisch. Es handelt sich um ein sphärisches Trägermaterial mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 4,6 μm. Beide Chargen besitzen eine Kationenaustauschkapazität von 2000 μequiv g⁻¹.

Zur Untersuchung des Einflusses des Quervernetzungsgrades der Latexpartikel auf die erhaltene Trenneigenschaft eines pellikularen Anionenaustauschers wurden Latexpartikel unterschiedlicher Quervernetzungsgrade hergestellt. Die Daten der Synthese sind in Tabelle 9.3 gezeigt. Der Quervernetzungsgrad wurde von 2,0 bis 49,8% variiert. Die Synthesen wurden dabei unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die erhaltenen Latexpartikel unterscheiden sich optisch nicht voneinander.

Die synthetisierten Latexpartikel wurden anschließend unter identischen Bedingungen mit DMEA funktionalisiert. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Funktionalisierungsreaktion unter identischen Bedingungen durchgeführt wurde. Die so erhaltenen funktionalisierten Latexpartikel wurden nach einer Standardvorschrift mit sulfoniertem Trägermaterial vermischt und zu Anionenaustauschern konfektioniert. Die Zugabemenge der Latexemulsion wurde variiert, um unterschiedliche Anionenaustauschkapazitäten der konfektionierten Anionenaustauscher zu erhalten. Die so erhaltenen Anionenaustauscher wurden durch chromatographische Messungen charakterisiert und sind in Tabelle 9.4 auf der nächsten Seite aufgeführt. Die erhaltenen Anionenaustauscher

Tabelle 9.4: Einwaagen und Säulenbezeichnungen der Funktionalisierung von Latexpartikel mit variierendem Quervernetzungsgrad. Der Quervernetzungsgrad wurde von 2,0 bis 49,8% variiert, die umgesetzte Latexmenge zur Belegung der einzelnen Anionenaustauscher ist unterschiedlich. Die Konfektionierung aller Anionenaustauscher fand unter identischen Bedingungen statt.

$\text{ident}_{\text{Latex}}$	$\text{ident}_{\text{FunktionalisierterLatex}}$	QV / %	$\text{ident}_{\text{Träger}}$	$\text{Zugabe}_{\text{Latex}}$	$\text{ident}_{\text{Säule}}$
L0007-A	L0007-A-DMEA	2,0	P240203AmhS2	3,0	L0007-A-DMEA
			P240203AmhS2	6,0	L0007-A-DMEA-2
			P240203AmhS2	9,0	L0007-A-DMEA-3
L0006-B	L0006-B-DMEA	3,5	P240203AmhS2	3,0	L0006-B-DMEA
			P240203AmhS2	5,0	L0006-B-DMEA-2
			P240203AmhS2	7,0	L0006-B-DMEA-3
			P240203AmhS2	9,0	L0006-B-DMEA-4
L0008-A	L0008-A-DMEA	4,8	P240203AmhS2	3,0	L0008-A-DMEA
			P240203AmhS2	6,0	L0008-A-DMEA-2
			P240203AmhS2	9,0	L0008-A-DMEA-3
L0003-B	L0003B-DMEA	7,6	P240203AmhS2	3,0	L0003-B-DMEA
			P240203AmhS2	8,0	L0003-B-DMEA-2
			P240203AmhS2	8,0	L0003-B-DMEA-3
			P240203AmhS2	10,0	L0003-B-DMEA-4
			P240203AmhS2	5,0	L0003-B-DMEA-5
L0004-A	L0004A-DMEA	15,1	P240203AmhS2	3,0	L0003-A-DMEA
L0005-A	L0005A-DMEA	24,5	P240203AmhS2	3,0	L0005-A-DMEA
			P240203AmhS2	2,5	L0005-A-DMEA-2
			P240203AmhS2	3,0	L0005-A-DMEA-3
			P240203AmhS2	3,5	L0005-A-DMEA-4
			P240203AmhS2	5,0	L0005-A-DMEA-5
L0010-A	L0010-A-DMEA	37,7	P240203AmhS2	10,0	L0005-A-DMEA-6
			P191503BmhS2	5,0	L0010-A-DMEA
			P191503BmhS2	9,0	L0010-A-DMEA-2
L0010-B	L0010-A-DMEA	37,7	P191503BmhS2	5,0	L0010-A-DMEA
			P191503BmhS2	9,0	L0010-A-DMEA-2
L0009-A	L0009-A-DMEA	49,8	P240203AmhS2	9,0	L0009-A-DMEA
			P240203AmhS2	5,0	L0009-A-DMEA-2
L0009-B	L0009-A-DMEA	49,8	P240203AmhS2	9,0	L009-A-DMEA
			P240203AmhS2	5,0	L0009-A-DMEA-2

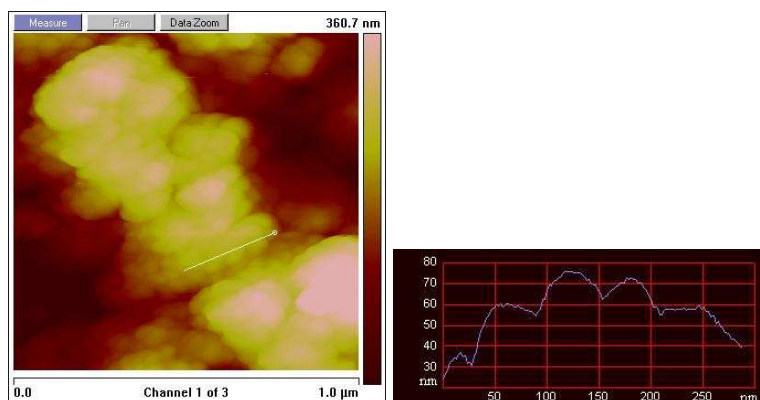


Abbildung 9.6: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines pellikularen Anionenaustauschers L0006-B-DMEA-3 auf Basis funktionalisierter Latexpartikel. Die Bindung der Latexpartikel erfolgt elektrostatisch auf der Oberfläche des Trägermaterials. Links: Ausschnitt eines belegten Trägermaterialpartikel mit 4,8 µm Durchmesser, Auflösung 1,0x1,0 µm². Rechts: Höhenprofil entlang der in der linken Abbildung gezeigten Linie einer mit Latexpartikeln belegter makroskopischen Struktur, Auflösung 1,0x1,0 µm².

zeigen keine signifikante Abhängigkeit von dem synthetisierten Quervernetzungsgrad. Dies bedeutet einerseits, dass die Anionenaustauschkapazität nicht homogen über den Radius des Latexpartikels verteilt ist, da die Anzahl der zu funktionalisierenden Monomere um bis zu 50% reduziert wurde. Eine Abhängigkeit der Anionenaustauschkapazität der erhaltenen Anionenaustauscher in Bezug auf den Quervernetzungsgrad konnte nicht beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass die Anionenaustauscherfunktionen räumlich von dem Teil des Polymernetzwerkes getrennt vorliegen, in dem der Quervernetzungsanteil variiert wird. Zudem ist der Einfluss des Polymernetzwerkes mit höherer Quervernetzung nicht ausschlaggebend für die erhaltene Trennung. Dies legt nahe, dass die Quervernetzung eines Latexpartikels inhomogen erfolgt und zum Anionenaustausch nur ein Teil der äußeren Schicht des Latexpartikels teilnimmt. Dadurch ist die Variation des Quervernetzungsgrades eines Latexpartikels durch die Emulsionspolymerisation ohne Bedeutung auf die später erhaltene Trennleistung. Diese Aussage bezieht sich speziell auf die Latexpartikel, die durch radikalische Emulsionspolymerisation von Styrolderivaten hergestellt werden. Andere Monomere unterschiedlicher Löslichkeit verhalten sich während der Polymerisation auf andere Art und Weise.

Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die in diesem Kapitel hergestellten, als auch anderer bekannte pellikulare Anionenaustauscher eignen sich zur Untersuchung durch Rasterkraftmikroskopie. Die Rasterkraftmikroskopie kann in wässrigen Proben durchgeführt werden, die den chromatographischen Bedingungen sehr ähnlich sind. Dies stellt einen Vorteil gegenüber der Rasterelektronenmikroskopie dar, bei der nur getrocknete und mit Gold bedampfte Proben untersucht werden können. Dadurch müssen die Partikel nicht im Vakuum getrocknet und vorbereitet werden. Eine solche Vorgehensweise verändert die Morphologie der Latexpartikel immens, daher ist die Rasterkraftmikroskopie der Rasterelektronenmikroskopie vorzuziehen. Der Nachteil dieser Untersuchungsmethode stellt der immense Zeitaufwand dar. Außerdem kann diese Untersuchungsmethode selten erfolgreich durchgeführt werden kann. Zur Untersuchung diente das Anionenaustauschermaterial L0006-B-DMEA-3 mit 3,5% Quervernetzungsanteil des Latexpartikels. In Abbildung 9.6 sind einige Messergebnisse der Untersuchung exemplarisch gezeigt.

Die Aufnahme eines Trägermaterialpartikels ist nicht trivial. Das Rasterkraftmikroskop, beziehungsweise der verwendete Nanocontroller lässt eine maximale Höhenauslenkung von 5 µm zu. Dies entspricht exakt der Größe eines Trägermaterialpartikels mit belegter Oberfläche. Daher muss der Cantilever des Nanocontrollers, das heißt die Spitze des Messarmes, genau auf der Oberseite eines solchen Partikels positioniert werden, um diesen

durch laterale Kollision mit einem Trägermaterialpartikel nicht zu beschädigen. Untersuchungen durch Rasterkraftmikroskopie an den hier gezeigten Trägermaterialien sind daher in der Literatur unbekannt. Wird das Höhenprofil einer solchen Belegung vermessen, so können die Latexpartikel an der Oberfläche erkannt werden. Diese zeichnen sich durch eine gewisse Höhe entlang der z -Achse aus, die der Partikelgröße entspricht. Allerdings kann auf der Oberfläche eines Trägermaterials nicht die Gesamthöhe eines Latexpartikels bestimmt werden, da diese dicht gepackt auf der Oberfläche vorliegen. Vielmehr kann aus diesen Messungen nur die Breite der Latexpartikel bestimmt werden, die unter der Annahme sphärischer Partikel ebenfalls der Höhe entsprechen sollte. Allerdings ist diese Annahme für die Morphologie der Latexpartikel nicht zwangsläufig gültig. Das Polymernetzwerk von Latexpartikeln ist flexibel, so dass es sich den Ladungsverhältnissen entsprechend verzerren kann. Daher kann nur die Breite eines Partikels auf der Oberfläche bestimmt werden, die annähernd auch unter chromatographischen Bedingungen vorliegen würde. Dies stellt einen weiteren, von den Herstellern der Anionenaustauscher angegebenen Parametern in Frage. Die Latexpartikelgrößenbestimmung erfolgt üblicherweise durch die dynamische Laserlichtstreuung in verdünnten wässrigen Lösungen unter der Annahme sphärischer Dimensionen. Dennoch ist es unwahrscheinlich, dass die so bestimmte Partikelgröße identisch mit der auf einer geladenen Oberfläche ist und dass der Latexpartikel unter dem Einfluss elektrostatischer Anziehung sphärisch ist.

Die Rasterkraftmikroskopie stellt eine überragende Methode zur Charakterisierung von pellicularen Anionenaustauschern dar. So kann mittels dieser Methode die Morphologie eines Anionenaustauschers untersucht werden. Auch Strukturen auf diesem lassen sich in hinreichender Auflösung zeigen. Außerdem besitzt diese Methode den Vorteil, dass die untersuchten Anionenaustauscher unter chromatographischen Bedingungen vorliegen. Dennoch bleibt anzumerken, dass die Untersuchungsmethode zeitaufwändig ist und die Verbreitung dieser Geräte sehr gering ist.

9.2.3 Chromatographische Eigenschaften

Der Quervernetzungsgrad beeinflusst zwar die Morphologie eines Latexpartikels, die chromatographischen Ergebnisse sind allerdings annähernd vergleichbar. Daher findet der Anionenaustausch nur in den äußeren Schichten eines Latexpartikels statt und nicht, wie angenommen, innerhalb des gesamten Volumens des Partikels. Trotz der Variation des Quervernetzungsanteils bis zu 49,8% konnte kein Verlust der Anionenaustauschkapazität der Latexpartikel beobachtet werden, obwohl der Monomergehalt des präfunktionellen Monomers um 47,8% reduziert wurde[184]. Zu bedenken ist zusätzlich, dass nicht nur die Emulsionspolymerisation somit Regioselektivität aufweist, sondern auch die Funktionalisierung der präfunktionellen Gruppen. Zur Funktionalisierung dieser Gruppen muss das Funktionalisierungsreagenz, in den gezeigten Fällen DMEA, die präfunktionellen Gruppen umsetzen können. Sofern die erhaltenen Anionenaustauscher durch die Quervernetzung ein unterschiedliches Trennverhalten aufweisen, ist dies durch die Untersuchung des Retentionsmodelles zu zeigen. Dafür eignet sich besonders die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der chromatographischen Trennung, die nachfolgend exemplarisch gezeigt werden soll.

Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der chromatographischen Trennung zeigt einen großen Einfluss auf die ablaufenden kinetischen Prozesse des Anionenaustausches. Durch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit können sekundäre Wechselwirkungen, aber auch der gehemmte Massentransfer zu den Anionenaustauscherfunktionen untersucht werden. Üblicherweise erwartet man in der HPLC nur geringfügige Unterschiede, die vorhersagbar sind. Da in der HPLC nur Lösungsgleichgewichte eine Rolle spielen, die von der Viskosität der Elutionsmittel abhängig sind, wird in diesen Methoden für alle Analyten eine abnehmende Retentionszeit mit zunehmender Temperatur erwartet. In der Ionenchromatographie hingegen spielen weitere Wechselwirkungen

Tabelle 9.5: Abhängigkeit der Signalasymmetrie von der Temperatur der chromatographischen Messung auf dem Anionenaustauscher L05-A-DMEA-1. Temperaturbereich von 303–343 K. Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,00 ml min⁻¹.

Temperatur / K	F ⁻	BrO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻
303	0,10	1,74	1,65	3,01	6,43	1,99	12,05	17,97
313	0,09	1,55	1,56	2,80	6,37	1,95	11,00	16,36
323	0,09	1,50	1,43	2,59	6,31	1,94	10,01	14,77
333	0,09	1,42	1,34	2,42	6,27	1,92	8,66	13,33
343	0,09	1,31	1,23	2,29	6,23	1,92	7,79	12,10

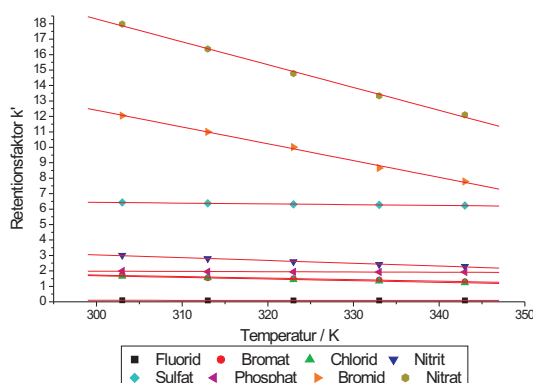


Abbildung 9.7: Auftragung des Retentionsfaktors k' gegen die untersuchten Temperaturen während der chromatographischen Trennung auf dem Anionenaustauscher L05-A-DMEA-1 über einen Bereich von 303–343 K. Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,00 ml min⁻¹.

eine Rolle, die ebenfalls entgegengesetzte Tendenzen aufweisen. Zudem ist die Abhängigkeit der in der Ionenchromatographie untersuchten Analyten von der Temperatur nicht gleichartig, so dass es durchaus zu Selektivitätswechseln durch die Veränderung der Temperatur kommen kann. Ist der Verlauf der Temperaturabhängigkeit nicht linear, so ist dies ein Anzeichen zweier überlagerter Wechselwirkungen. Es sind sogar solche bekannt, die eine Abhängigkeit mit Minimum oder Maximum zeigen. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Retentionsverhaltens liefert Informationen über die ablaufenden Trennprozesse[185].

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit erfolgte durch chromatographische Messung an dem Anionenaustauscher L0005-A-DMEA-1. Der Latexpartikel, der auf dem Trägermaterial elektrostatisch fixiert ist, verfügt über einen Quervernetzungsgrad von 24,5% und ist somit stärker quervernetzt, als jeder kommerzielle Anionenaustauscher. Der höchste Quervernetzungsgrad eines Latexpartikels eines kommerziellen Anionenaustauschers beträgt 20% im Falle des Anionenaustauschers IonPac AS9-SC. Der untersuchte Temperaturbereich ist 303–343 K. Die Ergebnisse der Retentionszeiten sind in Tabelle 9.5 gezeigt. Der Anionenaustauscher zeigt eine Selektivität, die für diesen Quervernetzungsanteil üblicherweise beobachtet wird. Die divalenten Anionen reagieren besonders stark auf die Erhöhung des Quervernetzungsanteil und können weniger ausgeprägt mit den Anionenaustauscherfunktionen wechselwirken. Da diese auf ein hohes Maß an Hydratisierung der Anionenaustauscherfunktion angewiesen sind, unterliegt deren Wechselwirkung dem größtem Einfluss der Erhöhung der Quervernetzung. Diese werden weniger stark retardiert als leicht polarisierbare Anionen. Dennoch konnte dieser Trend nicht bei allen in diesem Kapitel untersuchten Anionenaustauschern beobachtet werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Retentionszeiten ist in Abbildung 9.7 gezeigt. Alle untersuchten Analyten zeigen eine lineare Abhängigkeit der Retentionszeit mit der Temperatur. Dies entspricht der Erwartung einer rein elektrostatischen Wechselwirkung. Innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches kommt es zu keiner Selektivitätsveränderung. Dies ist darin begründet, dass die leicht polarisierbaren Anionen zwar eine hohe

Empfindlichkeit von der Temperatur aufweisen, allerdings in Bezug auf die Retentionszeit entfernt von anderen Analyten retardiert werden. Ab 353 K wäre ein Selektivitätswechsel von Sulfat und Bromid zu erwarten, diese Temperatur ist allerdings nicht üblich für ionenchromatographische Prozesse.

Sulfat zeigt als einziger Analyt in dieser Untersuchung eine Zunahme der Retentionszeit mit steigender Temperatur. Dies ist ein typisches Verhalten für Sulfat, da die Retentionszeit von Sulfat nicht nur mit der Viskosität der fluiden Phase, sondern auch mit der Hydratation und dem Deprotonierungsgrad der Sulfatspezies zusammenhängt. Dieser Effekt wird auf allen Anionenaustauschern beobachtet und kann gezielt zu einem Selektivitätswechsel eingesetzt werden. Da alle Analyten gleichermaßen linear von der Temperatur abhängig sind, muss der Retentionsmechanismus für alle Analyten elektrostatisch sein. Somit resultiert aus der Veränderung des Quervernetzungsgrades keine Veränderung des Anionenaustauschprozesses.

Die Veränderung des Quervernetzungsgrades hat keine Auswirkung auf die vorliegenden Anionenaustauschprozesse. Diese sind unabhängig vom Quervernetzungsgrad elektrostatischer Natur. Dennoch kann durch Veränderung des Quervernetzungsgrades geringfügig die Hydratation der Anionenaustauscherfunktionen beeinflusst werden, so dass Anionen, die empfindlich auf die Hydratation reagieren, einen Selektivitätswechsel erfahren. Der gleiche Effekt kann durch Einsatz unpolarer Anionenaustauscherfunktionen bei der Funktionalisierung erreicht werden, so dass der Quervernetzungsgrad nicht variiert werden muss. Da die Variation der Funktionalisierung synthetisch wesentlich einfacher unter Erreichung des gleichen Effektes zu bewerkstelligen ist, als die Veränderung der Emulsionspolymerisation, besteht keine Notwendigkeit zu einem solchem Schritt

Einfluss ionischer Zusätze

Die Trenneigenschaften eines Anionenaustauschers lassen sich nicht nur durch synthetische Parameter variieren, sondern auch durch die chromatographischen Bedingungen. Der Einfluss der Temperatur auf den Trennprozess wurde im vorangehenden Kapitel erläutert. Eine weitere Möglichkeit der Veränderung der Trenneigenschaften erfolgt durch den Einsatz ionischer Eluentzusätze. Durch ionische Eluentzusätze lassen sich nicht nur Retentionszeiten maßgeblich verändern, sondern ebenfalls chromatographische Eigenschaften. Hierfür werden vor allem Perchlorat und Cyanid dem Eluenten zugesetzt. Diese besitzen eine starke Elutionskraft bei relativ geringer Eigenleitfähigkeit. Dadurch ist es möglich, die Trenneigenschaften eines Anionenaustauscher durch geringe Mengen dieses Zusatzes gezielt zu verändern.

Zur Untersuchung des Einflusses ionischer Eluentzusätze kam der Anionenaustauscher L06-B-DMEA-3 zum Einsatz. Dieser pellikulare Anionenaustauscher verfügt über Latexpartikel mit 3,5% Quervernetzungsgrad. Zur Untersuchung des Verhaltens wurde dieser unter den verwendeten chromatographischen Bedingungen ohne und mit Perchlorat als ionischem Eluentzusatz vermessen. Die Konzentration des Perchlorats betrug dabei $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$. Die erhaltenen Chromatogramme sind in Abbildung 9.8 auf der nächsten Seite gezeigt. Die erhaltenen Selektivitäten sind unter beiden chromatographischen Bedingungen identisch. Die Retentionszeiten verkürzen sich geringfügig durch die Elutionsstärke des Eluentzusatzes. Ein Vergleich der erhaltenen chromatographischen Ergebnisse ist in Abbildung 9.9 auf der nächsten Seite gezeigt.

Die Trennleistung der untersuchten Anionen ist nahezu identisch. Lediglich die leicht polarisierbaren Anionen zeigen eine erhöhte Trennleistung durch den Einsatz des ionischen Eluentzusatzes. Dies wird auch aus den erhaltenen Signalasymmetrien ersichtlich. Die Signale von Bromid und Nitrat zeigen eine verringerte Tendenz zur Ausbildung einer Signalasymmetrie. Dieses Verhalten kann durch die Anwesenheit von Perchlorat erklärt werden. Perchlorat besitzt ähnliche Eigenschaften wie Bromid und Nitrat, die üblicherweise zu der Gruppe der leicht polarisierbaren Anionen gezählt werden. Dadurch, dass sich anionische Analyten und deren Wechselwirkung unterscheiden lassen, führt dies letztendlich zu unterschiedlichen Retentionszeiten. Durch den Zusatz eines Anions im Eluenten kann genau die Konkurrenz zu einem gleichartigen Anion, das durch die Ionenchromatographie getrennt werden soll, erhöht werden, das dieselben Eigenschaften aufweist. Dies gilt generell für alle Analyten. Perchlorat reagiert ebenfalls stark auf Unterschiede der Hydratation verschiedener Anionenaustauscherfunktionen. Deutlich wird dies an dem ebenfalls für Perchlorat beobachteten Tailing-Effekt der Signalasymmetrie, sofern dieses als Analyt eingesetzt wird. Durch die Anwesenheit dieses Anions im Eluent wird

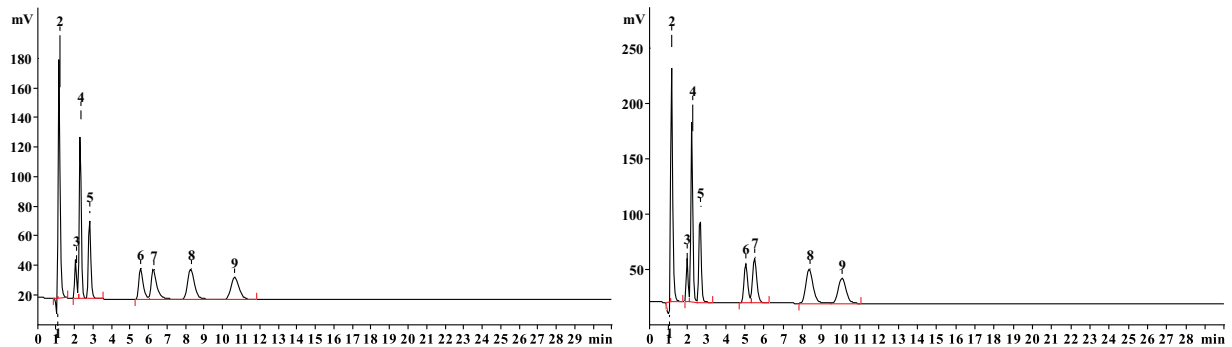


Abbildung 9.8: Chromatographische Messungen ausgewählter Anionen auf dem Anionenaustauscher L06-B-DMEA-3. Eluent: $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat, Temperatur_{Säule}: 303 K, Flussrate: $1,0 \text{ ml min}^{-1}$, Säulendimension: 100x4 mm, 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Bromat, 4 - Chlorid, 5 - Nitrit, 6 - Bromid, 7 - Nitrat, 8 - Phosphat, 9 - Sulfat. Links: Ohne ionischen Eluentzusatz. Rechts: Mit ionischem Eluentzusatz von $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ Perchlorsäure.

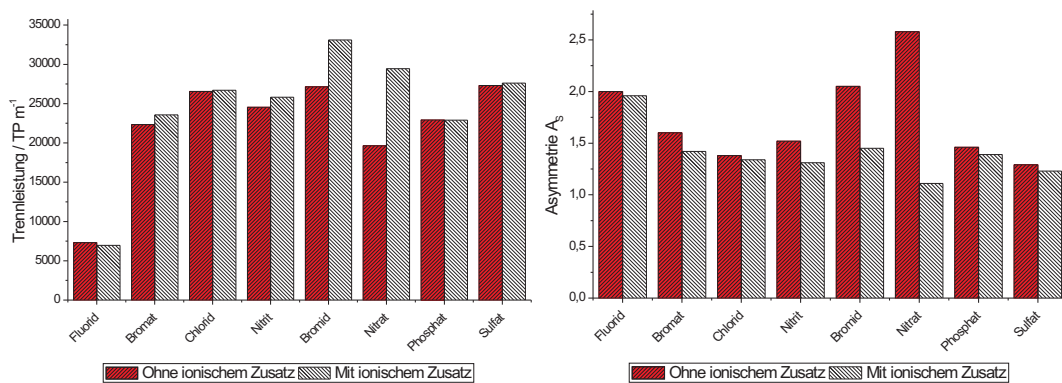


Abbildung 9.9: Untersuchung des Einflusses ionischer Eluentzusätze durch Vergleich chromatographischer Ergebnisse auf dem Anionenaustauscher L06-B-DMEA-3. Eluent: $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat, Temperatur_{Säule}: 303 K, Flussrate: $1,0 \text{ ml min}^{-1}$, Säulendimension: 100x4 mm. Links: Erhaltene Trennleistungen. Rechts: Signalasymmetrien der Analyten.

dauerhaft die Konkurrenz an den Anionenaustauscherfunktionen erhöht, die für die erhöhte Signalasymmetrie der leicht polarisierbaren Anionen wie Bromid und Nitrat verantwortlich sind. Durch diesen Effekt erfahren die leicht polarisierbaren Anionen eine verringerte Wechselwirkung an diesen Anionenaustauscherfunktionen, die zu den Signalasymmetrien führen. Nebeneffekt ist eine verringerte Retentionszeit für die leicht polarisierbaren Anionen. Dadurch steigt die Trennleistung dieser Anionen erheblich.

Perchlorat als ionischer Eluentzusatz ist von großem Einfluss bei konventionellen, pellikularen Anionenaustauschern auf Basis aromatischer Latexpartikel. Der Effekt ist, wie schon hinreichend in anderen Kapiteln erläutert, nicht auf π - π -Wechselwirkungen zurückzuführen. Dennoch zeigen gerade die pellikularen aromatischen Anionenaustauscher eine hohe Signalasymmetrie, die sich durch das unpolare aromatische Netzwerk begründen lassen. Somit ist die erzielbare Verbesserung der Signalasymmetrie durch ionische Eluentzusätze von großer Auswirkung.

9.3 Core-Shell Latexpartikel

Latexpartikel lassen sich nicht nur durch Emulsionscopolymerisation zweier Monomere herstellen, sondern auch durch die Verwendung eines ternären Monomergemisches. Dadurch entstehen Partikel, die über drei unterschiedliche Monomere verfügen[186]. Wird die Copolymerisation so gesteuert, dass die eingesetzten Monomere räumlich von einander getrennt und nicht statistisch terpolymerisiert werden, entstehen sogenannte Kern-Hülle-Partikel (engl. *Core-Shell*)[187, 188]. Die Untersuchung des Einflusses des Quervernetzungsgrades zeigt, dass es sich bei den dort gezeigten Partikeln anscheinend auch schon um solche der Kern-Hülle-Definition handelt. Bei Verwendung von VBC und DVB sind die polymerisierten Monomere ebenfalls schon nicht mehr statistisch über den Partikel verteilt, da die Emulsionspolymerisation durch Lösungsgleichgewichte der Monomere in wässriger Phase bestimmt werden[189]. Daher ist es möglich, diesen Effekt auszunutzen, um weitere Monomere in den Latexpartikel gezielt zu polymerisieren, die die Trenneigenschaften beim Einsatz dieser Partikel in der Ionenchromatographie beeinflussen.

9.3.1 Definition

Kern-Hülle-Partikel lassen sich über die Emulsionspolymerisation herstellen[190, 191, 192]. Allerdings ist die Trennung der verschiedenen Schichten nicht annähernd so definiert wie bei einer nachträglichen Beschichtungsreaktion. Dies ist allerdings hier nicht von Interesse und ist für die gezeigten Beispiele nicht von Bedeutung. Die Untersuchung der Kern-Hülle-Partikel soll zeigen, welchen Einfluss unterschiedliche Monomere auf die Trenneigenschaften des Latexpartikels zeigen[193]. Um die Variationsmöglichkeiten zu limitieren, kommen hier nur fünf unterschiedliche Monomere als Derivate des Styrols zum Einsatz. Diese sind in Abbildung 9.10 auf der nächsten Seite gezeigt. Die gezeigten Monomere wurden bis auf Ethylvinylbenzol in diesem Kapitel verwendet. Die hier gezeigten Latexpartikel und deren chromatographischen Eigenschaften unterscheiden sich nur in der Substitution des VBC durch ein weiteres Monomer; der Quervernetzungsgrad wurde beibehalten. Als mögliche Monomere kommen Styrol, Chlorstyrol und Vinyltoluol zum Einsatz. Es handelt sich bei den verwendeten Monomeren jeweils um solche, die sich nicht weiter funktionalisieren lassen. Somit wird mit Erhöhung des Anteils dieser Monomere unter Beibehaltung des Quervernetzungsgrades das erhaltene Polymernetzwerk unpolarer. Durch Verwendung dieser Monomere wird ebenfalls erreicht, dass diese sich annähernd statistisch mit Vinylbenzylchlorid polymerisieren lassen, da diese eher die Polarität von VBC als die von DVB aufweisen. Dennoch kann nicht sichergestellt werden, dass sich diese Monomere in ihrem Löslichkeitsverhalten so verhalten, wie es anzunehmen ist. Durch die hier gezeigten Untersuchungen ist dies zumindest nicht möglich. Dennoch soll diese Untersuchung zeigen, dass es möglich ist, Latexpartikel für die Anionenchromatographie zu generieren, aus denen sich pellikulare Anionenaustauscher herstellen lassen.

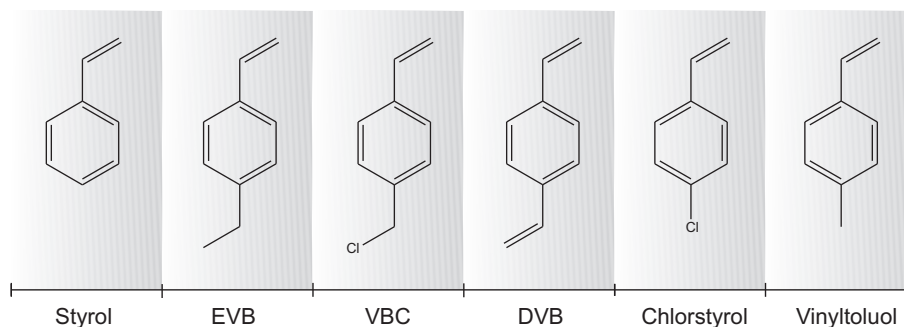


Abbildung 9.10: Monomere auf Styrolbasis. Styrol, Ethylvinylbenzol (EVB), Vinylbenzylchlorid (VBC), Divinylbenzol (DVB), Chlorstyrol und Vinyltoluol.

Tabelle 9.6: Daten der Synthese der untersuchten Core-Shell-Latices mit Styrol. Der Styrolanteil wurde von 0–90% variiert.

ident _{Latex}	VBC / mg	DVB / mg	Styrol / mg	Styrol / m/m
LS01-A	2,320	0,150	-	0,0
LS01-B	2,382	0,151	-	0,0
LS02-A	1,682	0,159	0,368	0,25
LS02-B	1,690	0,146	0,363	0,25
LS03-A	1,175	0,152	0,761	0,50
LS03-B	1,115	0,161	0,763	0,50
LS04-A	0,577	0,152	1,111	0,75
LS04-B	0,578	0,161	1,124	0,75
LS05-A	0,231	0,145	1,333	0,90
LS05-B	0,231	0,151	1,317	0,90

9.3.2 Synthese und Charakterisierung

Die Synthese der hier vorgestellten Latexpartikel wurde unter den Bedingungen der Emulsionspolymerisation durchgeführt. Eingesetzt wurde dabei die entsprechende Monommischung, bestehend aus VBC, DVB und dem zusätzlich verwendeten Monomer. Der Quervernetzungsgrad wurde beibehalten, dieser entspricht einem äquimolarem Anteil. Die Substitution des VBC durch die zusätzlich verwendete Monomermenge des eingesetzten Monomers wurde äquimolar angepasst. Die Aufarbeitung, Funktionalisierung und Konfektionierung bis hin zum erhaltenen Anionenaustauscher zum Einsatz in der Ionenchromatographie fand unter identischen Bedingungen statt.

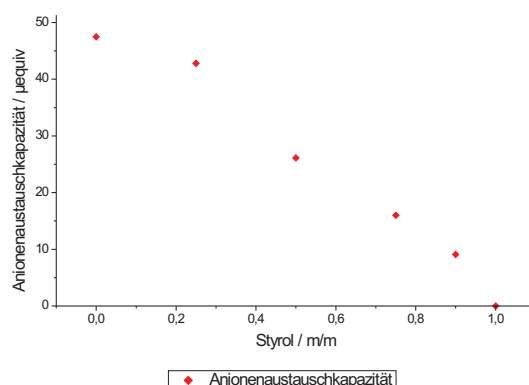
Styrol-VBC/DVB-Latexpartikel

Die Synthese eines Styrol-VBC/DVB-Latexpartikel durch die Emulsionspolymerisation verläuft unter Verwendung des einfachsten Styrol-Derivates. Styrol stellt, wie alle hier untersuchten Monomere, ein Monomer dar, das nicht weiter funktionalisiert werden kann. Zumindest gilt dies unter den verwendeten Funktionalisierungsbedingungen, die es notwendig machen, dass eine Chlormethylgruppe vorhanden ist. Somit wird durch Einsatz von Styrol das aromatische Netzwerk durch Einheiten substituiert, die nach der Funktionalisierung nicht als Anionenaustauscher zur Verfügung stehen[194].

Zur Untersuchung des Einflusses von Styrol auf die Latexpartikel, die Funktionalisierung und die erhaltenen Anionenaustauscher wurden zehn Synthesen durchgeführt. Diese unterscheiden sich durch den Massengehalt an Styrol und wurde von 0 bis 90% variiert. In Tabelle 9.6 sind die Daten der Synthese aufgeführt.

Tabelle 9.7: Funktionalisierung und Konfektionierung der untersuchten Core-Shell-Latices mit Styrol. Der Styrolanteil wurde von 0–90% variiert.

ident _{Latex}	Funktionalisierung	Zugabe Latexemulsion / g Säule ⁻¹	ident _{Säule}	Anionenaustausch- kapazität / μequiv
LS01-A	DMEA	6,0	LS01-A-DMEA-1	47,5
LS02-A	DMEA	6,0	LS02-A-DMEA-1	42,8
LS03-A	DMEA	6,0	LS03-A-DMEA-1	26,1
LS04-A	DMEA	6,0	LS04-A-DMEA-1	16,2
LS05-A	DMEA	6,0	LS05-A-DMEA-1	9,1


Abbildung 9.11: Abhängigkeit der erhaltenen Anionenaustauschkapazität der untersuchten Austauscher auf Basis von Styrol-VBC/DVB-Latexpartikel vom eingesetzten Massenanteil Styrol während der Emulsionspolymerisation. Die Funktionalisierung und Konfektionierung der Anionenaustauscher ist identisch.

Die so erhaltenen Latexpartikel wurden durch ein tertiäres Amin unter identischen Bedingungen funktionalisiert und zu Anionenaustauschern konfektioniert. In Tabelle 9.7 sind die Daten der erhaltenen Anionenaustauscher aufgeführt. Die erhaltenen Anionenaustauscher konnten alle konfektioniert werden. Bei der Konfektionierung traten keinerlei Unterschiede auf. Die Anionenaustauscher wurden durch den Einsatz in der Ionenchromatographie charakterisiert und anschließend dynamisch die Kapazität der erhaltenen Anionenaustauscher bestimmt.

Die erhaltenen Ergebnisse der Kapazitätsbestimmung zeigen eine Abhängigkeit der eingesetzten Styrolmenge. Dies steht im Gegensatz zu der vorangegangenen Untersuchung durch Variation der DVB-Menge und zeigt keinen Einfluss auf die erhaltene Anionenaustauschkapazität. Dennoch zeigt der Einsatz von Styrol eine starke Abhängigkeit zur erhaltenen Anionenaustauschkapazität. Die Abhängigkeit der eingesetzten Styrolmenge auf die erhaltene Anionenaustauschkapazität ist in Abbildung 9.11 gezeigt.

Interessanterweise zeigt Styrol ein anderes Verhalten als DVB. Während der polymerisierte DVB-Anteil keinen Einfluss auf die erhaltene Anionenaustauschkapazität zeigte, ist der Einfluss von Styrol deutlich zu erkennen. DVB polymerisierte nicht statistisch innerhalb des Latexpartikels, da ansonsten die Reduktion des präfunktionellen Monomers zu einer sinkenden Anionenaustauschkapazität geführt hätte. Daher kann angenommen werden, dass erstens die Anionenaustauschkapazität eines Latexpartikels aus sterischen Gründen nur in den äußeren Bereichen des Latexpartikels bereitgestellt und für den ionenchromatographischen Prozess genutzt wird. Zweitens wird DVB nur im Inneren des Latexpartikels polymerisiert, zumindest aber ein erheblicher Anteil, so dass es zu einem Konzentrationsgradienten von DVB in Abhängigkeit Radius des Latexpartikels kommt. So kann erklärt werden, warum die Abnahme des durchschnittlichen Massenanteils des präfunktionellen Monomers nicht zu einer sinkenden Anionenaustauschkapazität führt.

Styrol hingegen scheint ebenfalls statistisch innerhalb der äußeren Schicht zu polymerisieren, die für den Anio-

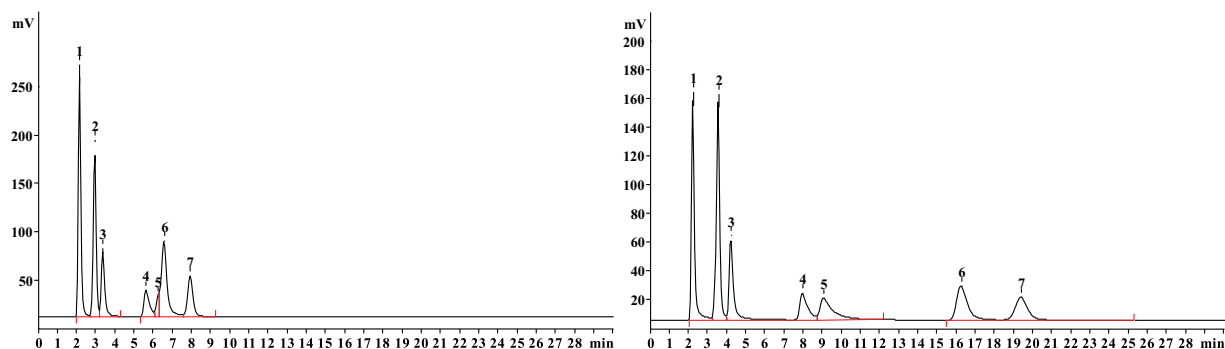


Abbildung 9.12: Vergleich chromatographischer Messungen ausgewählter Anionen auf dem Austauscher LS03-B-DMEA-1 auf Basis von Styrol-VBC/DVB-Latexpartikeln. Temperatur_{Säule}: 298 K, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm, 1 - Fluorid, 2 - Chlorid, Bromat, 3 - Nitrit, 4 - Bromid, 5 - Nitrat, 6 - Phosphat, 7 - Sulfat. Links: Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat. Rechts: Eluent: 3,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat.

Tabelle 9.8: Ergebnisse der chromatographischen Messung auf dem Anionenaustauscher LS03-B-DMEA-1 für ausgewählte anorganische Anionen. Temperatur_{Säule}: 313 K. Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,00 ml min⁻¹.

LS03-B-DMEA-1	F ⁻	BrO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	0,07	0,75	0,85	1,22	3,49	3,90	4,27	6,32
TP m ⁻¹	4584	22994	24710	23811	8575	12560	33079	30465
Asymmetrie A _S	1,81	1,72	1,44	1,84	1,48	3,49	1,67	1,28
Retentionsfaktor k'	0,07	0,75	0,85	1,22	3,49	3,90	4,27	6,32
Selektivitätskoeffizient	10,71	1,13	1,44	2,86	1,12	1,09	1,48	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$								

nen austauschprozess verantwortlich ist. So kommt es innerhalb dieser Schicht zu einer Abnahme des präfunktionellen Monomers und somit zu einer Abnahme von Anionenaustauschkapazität[195].

Der Einsatz von Styrol während der Emulsionspolymerisation führt zu Latexpartikeln, die sich für den Anionenaustausch eignen. Styrol polymerisiert statistisch mit VBC innerhalb des Latexpartikels zumindest in den äußeren und damit auch in den für die Anionenchromatographie entscheidenden Bereichen. Daher lässt sich die erhaltene Anionenaustauschkapazität über den Massenanteil an Styrol einstellen. So kann zwar nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um eine statistische Polymerisation des Styrols über das Gesamtvolumen des Partikels handelt; allerdings ist ein analoger Kern-Hülle-Aufbau schon durch die Copolymerisation von VBC und DVB gegeben.

Retentionseigenschaften der Styrol-VBC/DVB-Latices

Die so erhaltenen Anionenaustauscher zeichnen sich durch eine verringerte Anionenaustauschkapazität aus. Der optimale Bereich der suppressierten Anionenchromatographie ist von 30 bis 70 μequiv . Ab einem Styrolanteil von 50% kann dieser Bereich nicht mehr unter den gegebenen Synthesebedingungen erreicht werden. Der Styrolanteil verringert annähernd in linearer Weise die Anionenaustauschkapazität. Da sich durch die gewählte Synthese üblicherweise Anionenaustauscher mit einer Kapazität von 50 μequiv herstellen lassen, wird unter Einsatz von 50% Styrol der Kapazitätsbereich 30 bis 70 μequiv unterschritten. Das erhaltene Chromatogramm unter den üblicherweise verwendeten chromatographischen Bedingungen ist in Abbildung 9.12 dargestellt. Durch die Reduktion der Elutionsstärke des Eluenten kann die Koelution von Phosphat und Nitrat

Tabelle 9.9: Abhängigkeit der Signalasymmetrie von der Temperatur für verschiedene Anionen auf dem Anionenaustauscher LS03-B-DMEA-1. Bereich von 303–343 K. Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,00 ml min⁻¹.

Temperatur / K	BrO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
303	nb	1,59	1,95	1,34	nb	1,60	3,81
313	1,72	1,44	1,84	1,28	1,67	1,48	3,49
323	1,72	1,28	1,82	1,13	1,54	nb	nb
333	1,69	1,22	1,56	1,08	1,73	1,37	2,45
343	1,69	1,49	1,59	1,30	1,77	1,18	2,13

vermieden werden. Alle untersuchten Signale sind annähernd Basislinien getrennt und zeigen für die verwendete Funktionalisierung die übliche Retentionsreihenfolge. Dabei werden die leicht polarisierbaren Anionen vor den divalenten Anionen, wie Phosphat und Sulfat eluiert. Der Anionenaustauscher könnte unter den angegebenen chromatographischen Bedingungen in der suppressierten Anionenchromatographie eingesetzt werden.

Die chromatographischen Ergebnisse einer Messung unter den angegebenen Bedingungen bei leicht erhöhter Temperatur des Anionenaustauscher LS03-B-DMEA-1 sind in Tabelle 9.8 auf der vorherigen Seite aufgeführt. Der Anionenaustauscher zeigt eine Trennleistung, die die der oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauscher trotz der geringen Anionenaustauschkapazität übersteigt. Dennoch ist dieser nicht so leistungsfähig, wie kommerzielle, pelliculare Anionenaustauscher. Die Asymmetrien zeigen die bekannte Abhängigkeit für pelliculare Anionenaustauscher. Die Asymmetrien der leicht polarisierten Anionen ist zumindest für Nitrat weitaus höher, als für alle weiteren untersuchten Anionen. Dennoch erreicht dieser Anionenaustauscher mehr als 30000 theoretische Böden pro Meter für die divalenten Anionen, wie Phosphat und Sulfat. Der Einsatz von Styrol als zusätzliches Monomer zeigt keinerlei Einfluss auf die chromatographischen Ergebnisse, mit Ausnahme der Anionenaustauschkapazität. Somit kann durch den Einsatz von Styrol keine Veränderung des Latexpartikels auf die chromatographische Trennung erzielt werden. Allerdings kann somit ebenfalls gezeigt werden, dass zusätzliche aromatische Systeme keinen negativen Einfluss auf die Trennung besitzen.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit lässt Rückschlüsse auf die dem chromatographischen Prozess unterstehenden Wechselwirkungen zu. Daher wurde der Anionenaustauscher LS03-B-DMEA-1 innerhalb eines Temperaturbereiches von 303 bis 343 K auf die resultierenden Retentionszeiten ausgewählter anorganischer Anionen untersucht. Die Ergebnisse der chromatographischen Messung unterschiedlicher Temperaturen sind in Tabelle 9.9 gezeigt. Die Untersuchung wurde unter den sonst üblichen chromatographischen Bedingungen durchgeführt. Die Auftragung der Retentionsfaktoren der untersuchten Analyten gegen die verwendete Temperatur ist in Abbildung 9.13 auf der nächsten Seite gezeigt. Die Abhängigkeit des Retentionsfaktors jedes untersuchten Analyten von der Temperatur ist linear. Monovalente Anionen reagieren kaum auf die Veränderung der Temperatur. Die Retentionsfaktoren dieser Anionen sind annähernd unabhängig von der Temperatur. Sulfat und Phosphat zeigen eine leichte Steigung mit zunehmender Temperatur. Dies ist eine Folge der erhöhten Hydratation der Anionenaustauscherfunktionen.

Der Einsatz von Styrol als zusätzliches Monomer stellt eine Möglichkeit da, VBC in analoger Weise zu ersetzen: Styrol besitzt die Möglichkeit, VBC zu ersetzen. Gegensätzlich verhält sich DVB. Dieses Monomer vermag es nicht, statistisch mit VBC zu polymerisieren. Dadurch ist es nicht möglich, durch den DVB-Gehalt die Anionenaustauschkapazität zu beeinflussen. Styrol hingegen ist dafür hervorragend geeignet, allerdings wiederum nicht zum Aufbau eines Kern-Hülle-Partikels. Dennoch kann mit Styrol die Anionenaustauschkapazität linear verringert werden. Dadurch ist die Synthese von Latexpartikeln mit verringerter Anionenaustauschkapazität möglich. In dem untersuchten System ist dies allerdings nicht notwendig, da sich die Kapazität unter den für die suppressierte Anionenchromatographie benötigten Bereich verringert. Dennoch kann gezeigt werden, dass die Emulsionpolymerisation geeignet zur Herstellung von Latexpartikeln ist, deren Polymernetzwerk aus mehr als zwei Monomeren besteht.

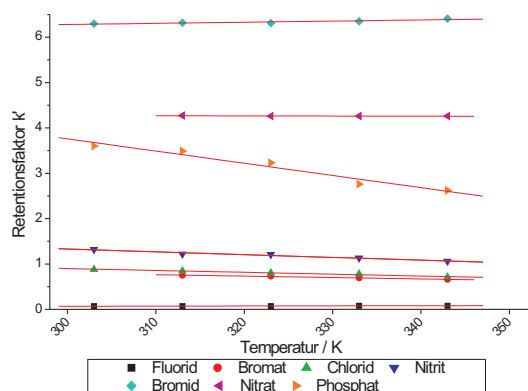


Abbildung 9.13: Auftragung des Retentionsfaktors k' gegen die untersuchten Temperaturen der chromatographischen Trennung auf dem Anionenaustauscher LS03-B-DMEA-1 über einen Bereich von 303–343 K. Eluent: $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat, Flussrate: $1,00 \text{ ml min}^{-1}$.

Tabelle 9.10: Daten der Synthese der untersuchten Core-Shell-Latices mit Vinyltoluol. Der Vinyltoluolanteil wurde von 0–90% variiert.

ident _{Latex}	VBC / mg	DVB / mg	Vinyltoluol / mg	Vinyltoluol / m/m
LS01-C	2,323	0,149	-	0,0
LS01-D	2,379	0,154	-	0,0
CV01-A	1,649	0,143	0,402	0,182
CV01-B	1,704	0,154	0,417	0,183
CV02-A	1,175	0,155	0,864	0,393
CV02-B	1,175	0,146	0,829	0,381
CV03-A	0,566	0,145	1,223	0,632
CV03-B	0,567	0,153	1,260	0,636
CV04-A	0,117	0,150	1,642	0,863
CV04-B	0,124	0,145	1,571	0,853

Vinyltoluol-VBC/DVB-Latexpartikel

Ein weiteres Styrolderivat ist Vinyltoluol. Dies besitzt an der Position 4 des aromatischen Systems eine Methylgruppe. Dadurch zählt dieses Monomer ebenfalls zu der Klasse der Monomere, die sich nicht durch die üblicherweise verwendete Aminierung mit tertiärem Amin funktionalisieren lassen[196]. Zusätzlich kann dieses Monomer ebenfalls nicht zur Quervernetzung des Latexpartikels beitragen. Der Einfluss dieses Monomers auf die Latexpartikel zur Herstellung pellikularer Anionenaustauscher soll in diesem Kapitel untersucht werden.

Zur Untersuchung des Einflusses von Vinyltoluol auf die erhaltenen Latexpartikel wird dieses analog zu den obigen Reaktionen in der Emulsionspolymerisation eingesetzt. Es wurden acht Synthesen mit Vinyltoluol durchgeführt, davon zwei ohne dieses Monomer. Der Vinyltoluolanteil wurde in einem Bereich von 0 bis 90% variiert. Die Daten der Synthese sind in Tabelle 9.10 aufgeführt.

Die erhaltenen Latexpartikel wurden anschließend durch dynamische Laserlichtstreuung charakterisiert und durch DMEA funktionalisiert. Die so funktionalisierten Latexpartikel wurden unter identischen Bedingungen zu Anionenaustauschern konfektioniert. Die Ergebnisse der dynamischen Laserlichtstreuung, das Informationen über die entstandene Partikelgröße liefert, sind in Abbildung 9.14 auf der nächsten Seite gegen den Anteil an Vinyltoluol aufgetragen.

Der Partikeldurchmesser der erhaltenen Latexpartikel nimmt mit dem Anteil an Vinyltoluol geringfügig zu. Dies Abhängigkeit zeigt, dass die Emulsionspolymerisation empfindlich auf die Umstellung der Monomere

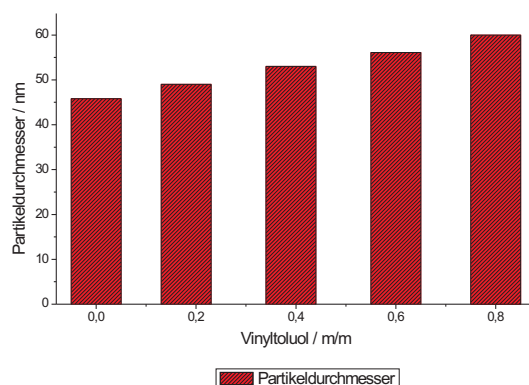


Abbildung 9.14: Abhängigkeit des Partikeldurchmessers von dem Massenanteil Vinyltoluol während der Emulsionspolymerisation. Der Massenanteil variierte von 0–90%. Bestimmung durch Photonenkorrelationsspektroskopie.

Tabelle 9.11: Funktionalisierung und Konfektionierung der untersuchten Core-Shell-Latices mit Vinyltoluol. Der Vinyltoluolanteil wurde von 0–90% variiert. * Anionenaustauschkapazität liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze der Messmethode.

ident _{Latex}	Funktionalisierung	Zugabe Latexemulsion / g Säule ⁻¹	ident _{Säule}	Anionenaustausch- kapazität / μequiv
LS01-C	DMEA	5,0	LS01-C-DMEA-1	47,5
CV01-A	DMEA	5,0	CV01-A-DMEA-1	47,4
CV02-A	DMEA	5,0	CV02-A-DMEA-1	24,6
CV03-A	DMEA	5,0	CV03-A-DMEA-1	14,3
CV04-A	DMEA	5,0	CV04-A-DMEA-1	< 2,0*

reagiert. Da Vinyltoluol und VBC vergleichbar sind und äquimolar substituiert wurde, sollte die unterschiedliche Funktionalisierung des Styrolderivates keinen merklichen Einfluss auf die Größe des erhaltenen Polymernetzwerkes besitzen. Dennoch zeigt die Untersuchung der Partikelgröße, dass sich der Partikeldurchmesser mit steigendem Anteil Vinyltoluol erhöht. Ein entgegengesetzter Effekt der hier untersuchten Partikel ist nach der Funktionalisierung dieser zu erwarten. Durch die Substitution von VBC durch Vinyltoluol enthält der Latexpartikel weniger präfunktionelle Gruppen, die anschließend funktionalisiert werden können und durch die wässrige Phase hydratisiert werden. Dadurch quillt ein Latexpartikel. Somit wäre die Größenabhängigkeit mit Vinyltoluol entgegengesetzt der für unfunktionalisierte Partikel beobachteten Größenabhängigkeit.

Nach der Funktionalisierung mit DMEA wurden die erhalten funktionalisierten Latexpartikel mit dem Trägermaterial zu Anionenaustauschern konfektioniert. Die Daten der Konfektionierung sind in Tabelle 9.11 angegeben. Die Konfektionierung aller Anionenaustauscher ist identisch, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Anionenaustauschkapazität, die nach der chromatographischen Charakterisierung erfolgte, zeigt, dass sich im Falle eines Vinyltoluolanteils von 90% keine Anionenaustauschkapazität mehr nachweisen lässt. In Abbildung 9.15 auf der nächsten Seite ist die Anionenaustauschkapazität gegen den verwendeten Vinyltoluolanteil aufgetragen.

Die Abhängigkeit des Vinyltoluolanteils korreliert nicht linear mit der Anionenaustauschkapazität. Dies steht im Widerspruch zu der Untersuchung der Styrol-VBC/DVB-Latices. Das hier beobachtete Verhalten ist folgendes: Bis 20% toleriert das aromatische Netzwerk den Vinyltoluolanteil. Dieser wird entweder nicht in den äußeren Schichten der Latexpartikel polymerisiert oder die Funktionalisierung verläuft innerhalb der äußeren Schichten eines Latexpartikels nicht quantitativ. Letzteres kann durch Vergleich mit den Styrol-VBC/DVB-Latexpartikeln ausgeschlossen werden, da die Substitution von Styrol eine sofortige Änderung der Anionenaus-

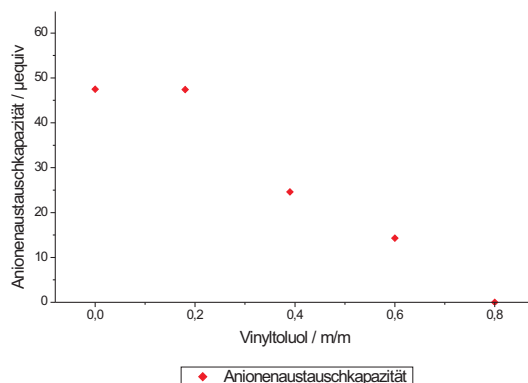


Abbildung 9.15: Abhängigkeit der erhaltenen Anionenaustauschkapazität der untersuchten Vinyltoluol-VBC/DVB-Latexpartikel zum eingesetzten Massenanteil Vinyltoluol während der Emulsionspolymerisation. Die Funktionalisierung und Konfektionierung der Anionenaustauscher ist identisch.

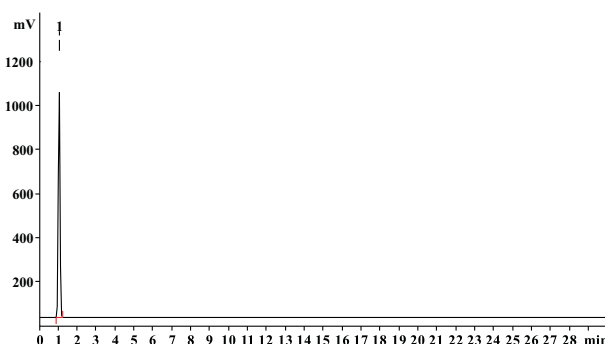


Abbildung 9.16: Chromatographische Messungen ausgewählter Anionen durch Anionenchromatographie auf dem Anionenaustauscher CV04-A-DMEA-1 auf Basis von Vinyltoluol-VBC/DVB-Latexpartikeln. Eluent: $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat, Temperatur_{Säule}: 303 K, Flussrate: $1,0 \text{ ml min}^{-1}$, Säulendimension: 100x4 mm, 1 - Fluorid, Chlorid, Bromat, Nitrit, Bromid, Nitrat, Phosphat, Sulfat.

tauschkapazität zeigte. Somit polymerisiert Vinyltoluol nicht in den Bereichen, die für den Anionenaustausch von Bedeutung sind. Ab einem Substitutionsgrad größer 20% sinkt die Anionenaustauschkapazität mit steigendem Vinyltoluolanteil ab, so dass mit 90% keine Anionenaustauschkapazität mehr beobachtet werden kann. Die dynamische Bestimmung der Anionenaustauschkapazität unterliegt einem Messfehler, der sich vor allem bei Bestimmungen geringer Kapazitäten auswirkt. Daher wurde die Kapazität des Anionenaustauschers CV04-A-DMEA-1 durch chromatographische Messung bestätigt. Das erhaltene Chromatogramm ist in Abbildung 9.16 gezeigt. Für die untersuchten Analyten kann unter den verwendeten chromatographischen Bedingungen keine Retention nachgewiesen werden. Alle Anionen koeluierten mit dem Totvolumen. Somit kann bestätigt werden, dass der funktionalisierte Latexpartikel mit einem Vinyltoluolanteil von 90% keine Anionenaustauschkapazität aufweist. Die hier gezeigten Untersuchungen lassen keine Rückschlüsse auf den Aufbau dieses Latexpartikels zu, die das Verhalten der nicht vorhandenen Anionenaustauschkapazität erklären können.

Retentionseigenschaften der Vinyltoluol-VBC/DVB-Latices

Eine erfolgreiche Anwendung einer Synthesemethode ist entscheidend für die Eigenschaften eines Anionenaustauschers. Sofern die Retentionseigenschaften eines Anionenaustauschers für Problemstellungen in der Anio-

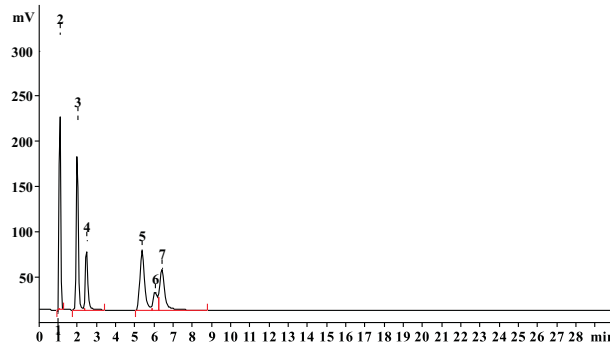


Abbildung 9.17: Chromatographische Messungen ausgewählter Anionen auf dem Anionenaustauscher CV03-A-DMEA-1 auf Basis von Vinyltoluol-VBC/DVB-Latexpartikeln mit 63,2% Vinyltoluolanteil. Temperatur_{Säule}: 303 K, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Säulendimension: 100x4 mm, 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Chlorid, 4 - Nitrit, 5 - Bromid, 6 - Nitrat, 7 - Sulfat. Anionenaustauschkapazität: 14,3 μ equiv

Tabelle 9.12: Ergebnisse der chromatographischen Charakterisierung auf dem Anionenaustauscher CV03-A-DMEA-1 für ausgewählte anorganische Anionen. Temperatur_{Säule}: 303 K. Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,00 ml min⁻¹.

CV03-A-DMEA-1	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	0,09	1,06	1,35	4,32	4,47	4,94	5,47
TP m ⁻¹	15885	29940	19660	15885	35666	9441	40623
Asymmetrie A _S	1,42	1,57	2,09	4,58	1,57	6,13	1,52
Retentionsfaktor k'	0,09	1,10	1,41	4,50	4,66	5,15	5,70
Selektivitätskoeffizient	11,78	1,27	3,20	1,03	1,11	1,11	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$							

nenchromatographie geeignet sind, können diese zum Einsatz kommen. Die in diesem Kapitel gezeigten pelli-kularen Anionenaustauscher auf Basis von Latexpartikeln sind alle geeignet zum Einsatz in der suppressierten Anionen-chromatographie. Selbst durch spezielle Herstellungsmethoden wurden verwertbare Anionenaustau-scher erhalten, die allerdings wenige Vorteile gegenüber den konventionellen Anionenaustauschern bieten.

Die Substitution von VBC durch Vinyltoluol zeigt ein ähnliches Verhalten. Durch den Einsatz von Vinyltoluol wird die erhaltene Anionenaustauschkapazität erniedrigt. Dies kann durch Vergrößerung des Austauschvolu-mens wieder ausgeglichen werden. Allerdings ist es fraglich, ob die Umstellung einer herkömmlichen Synthe-sestrategie von Vorteil ist. Dies kann durch Untersuchungen der chromatographischen Eigenschaften geklärt werden.

Zur Untersuchung der Eigenschaften wurde der Anionenaustauscher CV03-A-DMEA-1 eingesetzt. Dieser ver-fügt über einen Substitutionsgrad von VBC durch 63,2% an Vinyltoluol. Dadurch wird die Anionenaustausch-kapazität des Latexpartikels um diesen Prozentsatz erniedrigt, beobachtet werden annähernd 70%. Die dadurch erhaltene Anionenaustauschkapazität sinkt auf 14,3 μ equiv. Dies liegt unterhalb des optimalen für die sup-pressierte Anionen-chromatographie benötigten Bereiches von 30–70 μ equiv. Dennoch ist es möglich, diesen Anionenaustauscher durch Bestimmung der chromatographischen Eigenschaften ausgewählter anorganischer Anionen zu charakterisieren. Das erhaltene Chromatogramm einer Lösung von sieben anorganischen Anionen ist in Abbildung 9.17 gezeigt. Der Anionenaustauscher zeigt eine geringe Retentionszeit für alle untersuchten Anionen, die aber die niedrige Anionenaustauschkapazität bestätigt. Im Bereich der divalenten und leicht po-larisierbaren Anionen kommt es zur Koelution von Bromid und Nitrat, sowie Phosphat und Sulfat. Dies ist auf die geringe Kapazität zurückzuführen, da divalente Anionen in stärkerem Maße an Retentionszeit durch die

Tabelle 9.13: Daten der Synthese der untersuchten Core-Shell-Latices mit Chlorstyrol. Der Chlorstyrolanteil wurde von 0–66,5% variiert.

ident _{Latex}	VBC / mg	DVB / mg	Chlorstyrol / mg	Chlorstyrol / m/m
LS01-E	2,319	0,156	-	0,0
LS01-F	2,373	0,159	-	0,0
CS01-A	1,675	0,148	0,478	0,207
CS01-B	1,698	0,153	0,505	0,214
CS02-A	1,054	0,154	0,972	0,445
CS02-B	1,137	0,155	0,985	0,432
CS03-A	0,582	0,144	1,466	0,668
CS03-B	0,575	0,155	1,451	0,665

Verringerung der Kapazität verlieren, als monovalente Anionen nach dem Retentionsmodell. Durch Erhöhung der Anionenaustauschkapazität oder Verringerung der Elutionsstärke kann dies ausgeglichen werden. Die erhaltenen chromatographischen Ergebnisse für die untersuchten Analyten sind in Tabelle 9.12 auf der vorherigen Seite gezeigt.

Alle Anionen werden innerhalb von 6 Minuten eluiert. Dennoch zeigen die untersuchten Anionen hohe Trennleistungen. Besonders zu nennen sind hier Phosphat und Sulfat mit annähernd 36000 und 41000 theoretischen Böden pro Meter. Die leicht polarisierbaren Anionen, wie Bromid und Nitrat, zeigen die bekannten hohen Signalasymmetrien für konventionelle pelliculare Anionenaustauscher. Die Asymmetrien liegen allerdings mit 4,58 und 6,13 sehr hoch.

Durch die Substitution von VBC durch Vinyltoluol werden Latexpartikel erhalten, die sich für die Herstellung pellicularer Anionenaustauscher eignen. Dennoch verringert sich die Anionenaustauschkapazität durch den Einsatz von Vinyltoluol erheblich. Die untersuchten Anionenaustauscher zeigen allerdings keinerlei Vorteile, die diese für den Einsatz in der suppressierten Anionenchromatographie empfehlen würden. Durch Vinyltoluol als Substitution kann die Anionenaustauschkapazität eines Latexpartikels erniedrigt werden.

Chlorstyrol-VBC/DVB-Latexpartikel

Die Substitution von VBC durch Chlorstyrol sollte den geringsten Einfluss auf die hier untersuchten Emulsionspolymerisationen verschiedener, zusätzlich eingesetzter Monomere besitzen. Chlorstyrol unterscheidet sich nur in einer Methyleinheit von Vinylbenzylchlorid, so dass es zwar nicht mehr unter den verwendeten Funktionalisierungsbedingungen mit einem tertiärem Amin umgesetzt werden kann, allerdings VBC strukturell sehr ähnlich ist. Da die Emulsionspolymerisation sehr empfindlich auf die Änderung der Monomere reagiert, sollte durch den Einsatz von Chlorstyrol VBC substituiert werden, ohne dass es zu unerwarteten Effekten kommt. Durch den Einsatz von Chlorstyrol sollte es möglich sein, identische Latexpartikel zu synthetisieren, die sich nur darin unterscheiden, dass die Anionenaustauschkapazität dieser Partikel durch die nicht vorhandene Möglichkeit der Funktionalisierung sinkt.

Zur Untersuchung des Einflusses von Chlorstyrol als Substitution von VBC wurden sechs Synthesen mit variierendem Chlorstyrolanteil durchgeführt. Die Synthesen LS01-E und LS01-F dienen als Vergleichspunkt und wurden ohne Chlorstyrol unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die Daten der Synthese sind in Tabelle 9.13 aufgeführt. Die erhaltenen Latexpartikel wurden unter identischen Bedingungen mit DMEA funktionalisiert. Nach Belegung des Trägermaterials mit den funktionalisierten Latexpartikeln wurden unter identischen Bedingungen Anionenaustauscher konfektioniert. Diese wurden durch den Einsatz in der suppressierten Anionenchromatographie charakterisiert. Anschließend erfolgte die Bestimmung der Anionenaustauschkapazität der erhaltenen Anionenaustauscher. Die erhaltenen Anionenaustauschkapazitäten, sowie die Konfektionierung

Tabelle 9.14: Funktionalisierung und Konfektionierung der untersuchten Core-Shell-Latices mit Chlorstyrol. Der Chlorstyrolanteil wurde von 0–66,5% variiert.

ident _{Latex}	Partikeldurchmesser d_P / nm	Funktionalisierung	Zugabe Latexemulsion / g Säule ⁻¹	ident _{Säule}	Anionenaustauschkapazität / μequiv
LS01-E	-	DMEA	5,0	LS01-C-DMEA-1	48,6
CS01-A	62,4	DMEA	5,0	CS01-A-DMEA-1	45,8
CS02-A	64,3	DMEA	5,0	CS02-A-DMEA-1	30,1
CS03-A	61,8	DMEA	5,0	CS03-A-DMEA-1	21,7

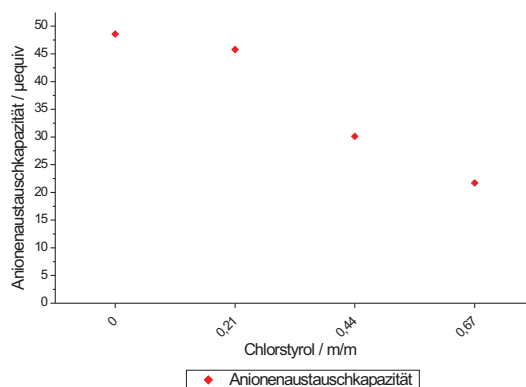


Abbildung 9.18: Abhängigkeit der erhaltenen Anionenaustauschkapazität der Austauscher auf Basis von Chlorstyrol-VBC/DVB-Latexpartikeln vom eingesetzten Massenanteil Chlorstyrol während der Emulsionspolymerisation. Die Funktionalisierung und Konfektionierung der Anionenaustauscher ist identisch.

sind in Tabelle 9.14 aufgeführt. Alle Anionenaustauscher verfügen über eine bestimmbare Anionenaustauschkapazität. Der Substitutionsgrad von VBC durch Chlorstyrol lag dabei im Bereich von 0–66,5%. Ausgehend von einem reinen VBC/DVB-Latexpartikels mit 0% Chlorstyrolanteil und einer Anionenaustauschkapazität von 48,6 μequiv sollte demnach der Anionenaustauscher CS03-A-DMEA-1 mit 66,5% Chlorstyrolanteil über eine Anionenaustauschkapazität von 16,2 μequiv verfügen. Die gemessene Anionenaustauschkapazität dieses Anionenaustauschers liegt mit 21,7 μequiv geringfügig höher. Somit verläuft die Substitution von Chlorstyrol ebenfalls nicht vergleichbar mit der Polymerisation von VBC. Die Monomere unterscheiden sich in Löslichkeit und Polarität. Vor allem aber das Quellverhalten des Partikels und die somit erhaltene Partikelgröße, sowie die Belegung der Oberfläche unter Berücksichtigung des Austauschervolumens bedingen diese Abweichung. Dennoch zeigt die Substitution von VBC durch Chlorstyrol eine annähernd lineare Abhängigkeit ab einem Substitutionsgrad von 21%. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 9.18 in Abhängigkeit des Substitutionsgrads von Chlorstyrol gezeigt.

Die Anionenaustauschkapazität nimmt mit steigendem Substitutionsgrad ab, da es sich bei Chlorstyrol nicht um ein funktionalisierbares Styrolderivat handelt. Unter den üblicherweise verwendeten Bedingungen der Funktionalisierung durch ein tertiäres Amin ist eine Substitution durch ein tertiäres Amin nicht möglich. Daher verbleiben die eingesetzten Monomereinheiten des Chlorstyrols im Gegensatz zu VBC unfunktionalisiert. Dennoch ist dieses Monomer strukturell, vor allem aber in der Polarität Vinylbenzylchlorid sehr ähnlich, so dass es in der Emulsionspolymerisation nicht diskriminiert werden sollte. Da die Abhängigkeit des Substitutionsgrades von VBC durch Chlorstyrol allerdings eine lineare Abhängigkeit erst ab einem Substitutionsgrad von 21% aufweist, reagiert die Emulsionspolymerisation dennoch auf die unterschiedlichen Monomere. Die Emulsionspolymerisation ist daher ungeeignet zur Verwendung unterschiedlicher Monomere unter dem Gesichtspunkt, identische Polymere zu erhalten.

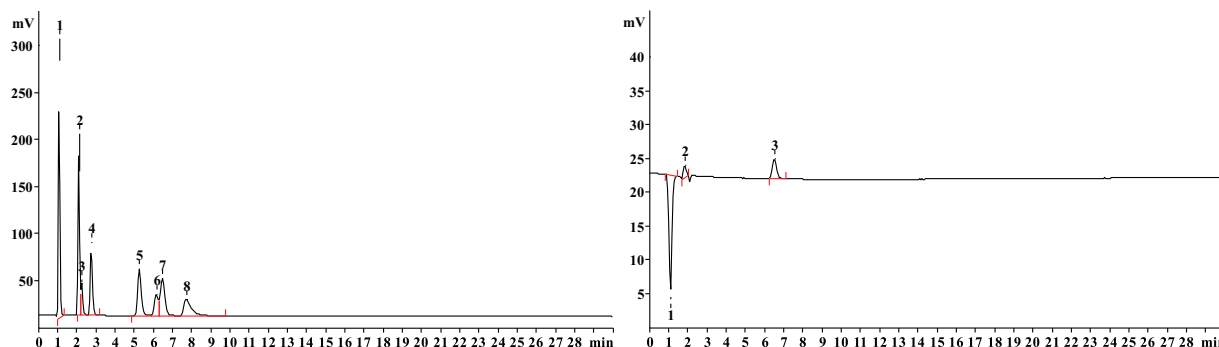


Abbildung 9.19: Chromatographische Messungen ausgewählter Anionen auf dem Anionenaustauscher CS02-A-DMEA-1 auf Basis von Chlorstyrol-VBC/DVB-Latexpartikeln mit 44,5% Chlorstyrolanteil. Temperatur_{Säule}: 303 K, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Säulendimension: 100x4 mm, Anionenaustauschkapazität: 30,1 µequiv. Links: 1 - Fluorid, 2 - Chlorid, 3 - Bromat, 4 - Nitrit, 5 - Phosphat, 6 - Bromid, 7 - Nitrat, 8 - Sulfat. Rechts: 1 - Totvolumen, 2 - Propiat, 3 - Citrat (10 mg L⁻¹, Signalthöhe: 2,94 mV, Signalfläche: 47,7 mV s).

Tabelle 9.15: Ergebnisse der chromatographischen Messung auf dem Anionenaustauscher CS02-A-DMEA-1 für ausgewählte anorganische Anionen. Temperatur_{Säule}: 303 K. Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,00 ml min⁻¹.

CS02-A-DMEA-1	F ⁻	Cl ⁻	BrO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Retention t _S / min	0,06	1,09	1,24	1,74	4,25	5,13	5,47	6,70
TP m ⁻¹	12449	36402	28536	28469	35670	25355	40612	16720
Asymmetrie A _S	1,54	1,44	1,53	1,72	1,40	2,40	1,29	3,35
Retentionsfaktor k'	0,06	1,07	1,22	1,71	4,17	5,03	6,57	5,36
Selektivitätskoeffizient	18,17	1,14	1,40	2,44	1,21	1,07	1,22	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$								

Eigenschaften der Chlorstyrol-VBC/DVB-Latices

Die chromatographischen Bedingungen der so erhaltenen Anionenaustauscher sollten eine verringerte Retention für alle untersuchten Analyten durch die verringerte Anionenaustauschkapazität zeigen. Zudem reagieren divalente Anionen weitaus stärker auf den Verlust an Anionenaustauschkapazität, so dass solche mit den leicht polarisierbaren Anionen koeluieren können. Dies ist für eine spätere Anwendung nicht von Bedeutung, da dies durch die Erhöhung des Anionenaustauschervolumens oder die Verwendung von Eluenten mit geringerer Elutionskraft ausgeglichen werden kann. Die chromatographischen Eigenschaften der durch die Substitution von VBC durch Chlorstyrol hergestellten Anionenaustauscher soll in diesem Kapitel untersucht werden.

Zur Untersuchung wurden alle Anionenaustauscher chromatographisch charakterisiert. Exemplarisch, als Vertreter der pellicularen Anionenaustauscher auf Basis von Chlorstyrol-VBC/DVB-Latexpartikel, soll der Anionenaustauscher CS02-A-DMEA-1 mit 44,5% Chlorstyrolanteil gezeigt werden. Dieser stellt für den Anionenaustausch eine Kapazität von 30,1 µequiv bereit. Die Anionenaustauschkapazität liegt an der Untergrenze des optimalen Bereiches der suppressierten Anionenchromatographie. Dennoch kann dieser in der suppressierten Anionenchromatographie ohne Probleme eingesetzt werden. Allerdings unter Verwendung von Eluenten, die über eine schwächere Elutionskraft verfügen, als die hier verwendeten. Aus Gründen der Vergleichbarkeit kam für die Charakterisierung dieses Anionenaustauschers ebenfalls die chromatographischen Standardbedingungen zum Einsatz. Die erhaltenen Chromatogramme sind in Abbildung 9.19 gezeigt.

Der Anionenaustauscher CS02-A-DMEA-1 zeigt für die üblicherweise zur Charakterisierung verwendeten An-

Tabelle 9.16: Retentionsleistung für Citrat auf dem Anionenaustauscher CS02-A-DMEA-1. Temperatur_{Säule}: 303 K. Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,00 ml min⁻¹.

CS02-A-DMEA-1	Propiat	Citrat
Retention t_S / min	0,72	5,41
TP m ⁻¹	7442	37293
Asymmetrie A_S	1,63	1,22
Retentionsfaktor k'	0,65	4,87
Selektivitätskoeffizient	7,51	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$		

ionen die erwartete Retentionsreihenfolge und Selektivität. Die untersuchten Anionen eluieren innerhalb von acht Minuten. Es kommt durch die niedrige Anionenaustauschkapazität und die hohe Elutionskraft des Eluenten zur Koelution von Bromid und Sulfat. Dennoch zeichnet sich dieser Anionenaustauscher durch gute Trennleistung von bis zu 40612 theoretischen Böden pro Meter aus. Die Ergebnisse der chromatographischen Messung sind aus Tabelle 9.15 auf der vorherigen Seite ersichtlich.

Auch dieser Anionenaustauscher zeigt das typische Erscheinungsbild für pellikulare Anionenaustauscher, allerdings mit einigen erheblichen Ausnahmen, die diese Art von Latexpartikel auszeichnen und auf die im weiteren Verlauf eingegangen werden soll. Zu den für pellikulare Anionenaustauscher typischen Retentionseigenschaften gehört, dass die Trennleistungen aller Anionen sehr hoch ist. Ausnahmen bilden, allgemein gültig für alle konventionellen pellikularen Anionenaustauscher auf Basis aromatischer Latexpartikel, die leicht polarisierbaren Anionen wie Bromid und Nitrat. Dennoch ist die beobachtete Selektivität für Bromid und Nitrat in Relation zu den divalenten Anionen durch die Elutionskraft des Eluenten bei geringer Anionenaustauschkapazität für die verwendete Funktionalisierung erklärbar. Im Gegensatz dazu verhält sich Bromat untypisch für pellikulare Anionenaustauscher. Bromat reagiert empfindlich auf die vorliegende Ladungsdichte. Üblicherweise eluiert Bromat auf den stationären Phasen, die über eine dreidimensionale Anordnung der Anionenaustauscherdichte verfügen, vor Chlorid. Im Gegensatz dazu zeigt Bromat eine weitaus stärkere Elution auf allen stationären Phasen, die nur über eine Fläche aus Anionenaustauscherfunktionen oder sogar nur über Punktladungen verfügen. Punktladungen zeichnen sich dadurch aus, dass die Anionenaustauscherfunktionen soweit von einander entfernt sind, dass die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Analyt und Anionenaustauscherfunktion zu keinem Zeitpunkt mehr als diese Spezies umfasst. Da es sich bei den hier verwendeten Latexpartikeln ebenfalls um dreidimensionale Netzwerke handelt, die im Gegensatz zu konventionellen Latexpartikeln lediglich um einen gewissen Substitutionsgrad zusätzlicher unfunktionalisierter Einheiten erweitert wurden, sollte Bromat ebenfalls vor Chlorid eluiert werden. Dass Bromat tatsächlich erst nach Chlorid eluiert, ist ein Hinweis darauf, dass das aromatische Netzwerk des erhaltenen Latexpartikels durch die Substitution so stark unfunktionalisiert ist, dass Bromat keine dreidimensionale Ladungsdichte mehr zur Verfügung steht. Dies sollte in erster Näherung auch bei den weiteren hier verwendeten Monomeren der Fall sein. Dennoch tritt dies nur bei Verwendung von Chlorstyrol ein. Dies ist darin begründet, dass Chlorstyrol statistisch mit VBC copolymerisiert, so dass eine statistische Reduzierung der funktionellen Gruppen in regelmäßiger Abfolge resultiert. Alle anderen Monomere zeigen nicht diese Eigenschaft und führen ihrerseits zum Aufbau von Kern-Hülle-Partikeln. Im Falle von Chlorstyrol werden hingegen Copolymere erhalten, deren Taktizität von dem eingesetzten Chlorstyrolanteil abhängig ist.

Die so erhaltenen Anionenaustauscher zeigen noch weitere Besonderheiten. Eine davon soll hier exemplarisch gezeigt werden. In Abbildung 9.19 auf der vorherigen Seite ist ein Chromatogramm einer Lösung aus Propiat und Citrat gezeigt. Die chromatographischen Daten der Analyse von Propiat und Citrat sind in Tabelle 9.16 gezeigt. Citrat als multivalentes organisches Salz der Citronensäure ist üblicherweise auf den meisten konventionellen Anionenaustauschern nicht durch suppressierte Anionenchromatographie bestimmbar. Durch die hohe Ladung erfährt dieses Anion eine sehr starke Wechselwirkung mit der stationären Phase, so dass es üblicherweise nicht zusammen mit den Standardanalyten bestimmt werden kann[31]. Zur qualitativen und

quantitativen Analyse kommen hier üblicherweise Anionenaustauscher zum Einsatz, die über eine geringe Anionenaustauschkapazität weit unter des, für die suppressierte Anionenchromatographie, optimalen Bereiches liegen. Dadurch können auch nur hoch geladene Spezies auf diesen Anionenaustauschern bestimmt werden. Der Anionenaustauscher CS02-A-DMEA-1 zeigt allerdings, dass es möglich ist, Citrat simultan mit monovalenten Anionen unter den Bedingungen der suppressierten Anionenchromatographie zu bestimmen. Dies stellt unter den in dieser Arbeit hergestellten oder untersuchten Anionenaustauschern die einzige Möglichkeit dar, Citrat zu bestimmen.

Die Anionenaustauscher, die über Latexpartikel auf Basis von Chlorstyrol-VBC/DVB-Latexpartikel verfügen, eignen sich für bestimmte Anwendung hervorragend. Durch die Substitution von VBC durch Chlorstyrol ist es möglich, die dreidimensionale Ladungsdichte eines Latexpartikels zu beeinflussen und somit chromatographische Eigenschaften zu erhalten, die bisher nicht beobachtet werden konnten. So kann durch den Einsatz von funktionalisierten Chlorstyrol-VBC/DVB-Latexpartikeln Citrat simultan mit den Standardanionen getrennt werden. Dies war bislang nicht möglich.

9.4 Beschichtete Latexpartikel

Beschichtete Latexpartikel stellen eine weitere Möglichkeit dar, pellikulare Anionenaustauscher herzustellen. Dazu dient ein Latexpartikel als Ausgangspunkt für eine solche Synthese. Die entstehenden Latexpartikel durch Beschichtung eines solchen stellen eine identische Morphologie bereit, wie es von den üblicherweise verwendeten Latexpartikeln in der Anionenchromatographie bekannt ist[197]. So kann durch gezielte Synthese ein Latexpartikel erhalten werden, der sich in den chromatographischen Eigenschaften der konventionellen Latexpartikel nicht unterscheidet. Der Aufbau eines solchen Partikels durch einen inneren Kern mit äußerer Hülle aus präfunktionellen Monomer ist analog zu den Kern-Hülle-Partikeln, die schon vorgestellt worden sind und wahrscheinlich identisch mit den konventionellen Latexpartikeln, da deren Aufbau ebenfalls vermuten lässt, dass keine statistische Verteilung des Quervernetzers vorliegt, somit das Innere als hochquernetztes Polymer Netzwerk vorliegt, während die äußere Hülle fast vollständig aus präfunktionellen Monomer besteht[198]. Die in diesem Kapitel gezeigten Synthesen und Charakterisierungen sollen die prinzipielle Möglichkeit aufzeigen, beschichtete Latexpartikel zum Einsatz in der suppressierten Anionenchromatographie herzustellen.

9.4.1 Definition

Die in diesem Kapitel gezeigten Synthesen bedienen sich einer einfachen Synthese. Als Kern der beschichteten Latexpartikel dient ein PS/DVB-Copolymer, wobei der Quervernetzungsgrad von 0 bis 100% variiert wird. Die Partikel werden durch Emulsionspolymerisation erhalten und über die dynamische Laserlichtstreuung charakterisiert. Die Copolymerisation von PS und DVB besitzt einige Vorteile gegenüber der herkömmlichen VBC/DVB-Copolymerisation. Die erhalten Styrolpartikel sind weitaus unimodaler als die analogen VBC-Partikel. Dies ist in der Löslichkeit von VBC in der wässrigen Phase begründet. Die erhalten Partikelgrößen liegen innerhalb des Bereiches, der üblicherweise für die Herstellung von pellikularen Anionenaustauscher verwendeten Partikeln.

Die Beschichtung der so hergestellten Latexpartikel erfolgt durch eine zweite Polymerisation von Vinylbenzylchlorid auf der Oberfläche der Partikel. Ob es sich dabei um eine Pfropfpolymerisation oder Beschichtung handelt, ist durch die hier durchgeführten Untersuchungen nicht zu unterscheiden. Wahrscheinlich ist beides simultan der Fall. Die auf der Oberfläche polymerisierten Monomere können intermolekular kovalente Bindungen durch radikalische Polymerisation eingehen, sowie ebenfalls vorhandene Vinylgruppen des Trägerpartikels zur Polymerisation nutzen. Daher ist die Unterscheidung beider Methoden nicht möglich. Um den Fall der Pfropfpolymerisation auszuschließen müsste ein Trägerpartikel zum Einsatz kommen, der nicht zu der zur Pfropfpolymerisation benötigten Reaktion fähig ist.

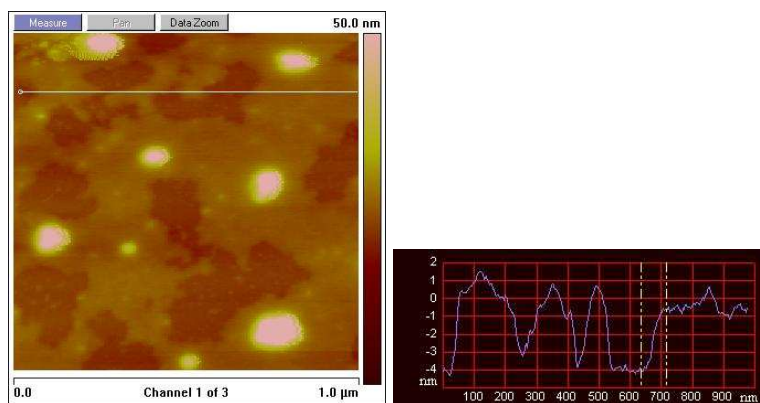


Abbildung 9.20: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme beschichteter Latexpartikels der Synthese SL0002-B auf Basis eines PS/DVB-Latexpartikeln. Links: Untersuchung des in der Lösung enthaltenen Tensids SDS auf der geladenen Oberfläche des Probenträgers, Auflösung $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$. Rechts: Höhenprofil entlang der in der linken Abbildung gezeigten Linie einer mit Tensiden belegten Oberfläche, Auflösung $1,0 \times 0,007 \mu\text{m}^2$.

Durch diese Art der Herstellung einer präfunktionellen Latexpartikels werden Schichtdicken von wenigen Nanometern erreicht, die sich durch die herkömmliche Modifizierung durch tertiäre Amine funktionalisieren lassen. Anschließend werden diese Latexpartikel zur Belegung von konventionell sulfonierten Trägermaterialien eingesetzt und zu Anionenaustauschern konfektioniert.

9.4.2 Synthese und Charakterisierung

Die Synthese aller hier gezeigten Latexpartikel erfolgt durch Emulsionspolymerisation. Die Beschichtungsreaktion stellt selber keine Emulsionspolymerisation dar, wird allerdings unter identischen Bedingungen durchgeführt. So wird der Effekt ausgenutzt, dass das zur Beschichtung benötigte Monomer in die Mizellen diffundiert, die den PS/DVB-Latexpartikel durch eine äußere Beschichtung mit Tensiden in einer stabilen Emulsion hält. Alle Latexpartikel, die zur Herstellung von Anionenaustauschern durch Emulsionspolymerisation synthetisiert werden, werden bis zur Funktionalisierung mittels eines tertiären Amin durch diese Tenside stabilisiert.

In Abbildung 9.20 sind die Ergebnisse der Charakterisierung einer Emulsion eines so hergestellten Latexpartikels durch die Rasterkraftmikroskopie gezeigt. Die Emulsion der durchgeführten Synthese enthält nicht nur genug Tenside, um die Latexpartikel zu stabilisieren, sondern die Konzentration der Tenside in der Lösung ist so groß, dass die Tenside die Oberfläche des Probenträgers gleichmäßig belegen können. Dies kann durch die Messung des Höhenprofils eines Probenträgers nachgewiesen werden.

Die Rasterkraftmikroskopie eignet sich hervorragend zur Charakterisierung der Emulsionspolymerisation. Es könne nicht nur die entstandenen Latexpartikel charakterisiert werden, sondern auch etwaige Nebenprodukte untersucht werden. So ist die eingesetzte Tensidkonzentration so groß, dass das nicht benötigte Tensid die Probenträgeroberfläche fast vollständig bedecken kann. Das Tensid wird für die Beschichtungsreaktion ebenfalls benötigt und ist daher unverzichtbar.

Styrolatex ohne Quervernetzungsgrad

Bisher vorgestellte Latexpartikel zum Einsatz in der Anionenchromatographie wiesen einen diskreten Quervernetzungsgrad auf. Dieser liegt für kommerzielle Anionenaustauscher im Bereich von 0,5 bis 20%. Die so erhaltenen Latexpartikel weisen allerdings keine statistische Polymerisation von Quervernetzer und Monomer auf, wie in den vorangehenden Kapiteln gezeigt werden konnte. Vielmehr handelt es sich bei solchen Partikeln

Tabelle 9.17: Einwaagen und Ergebnisse der Größenbestimmung der synthetisierten Polystyrol-Latices ohne Quervernetzeranteil. Die Größenbestimmung erfolgte über dynamische Laserlichtstreuung und wurde durch die Rasterkraftmikroskopie bestätigt.

ident _{Latex}	Styrol / mg	DVB / mg	KPS / mg	QV / %	d _p / nm
SL-0001-A	2500	0	160,0	0,0	67,3
SL-0001-B	2500	0	160,0	0,0	67,4

um Kern-Hülle-Partikel, wobei die Konzentration des unpolaren Quervernetzers im Inneren des Partikels am größten ist und zum äußerem Radius hin abnimmt[199]. Dennoch ist es möglich, Partikel auch ohne Quervernetzer herzustellen, die ebenfalls sphärische Ausmaße besitzen. Derartige Partikel behalten die sphärische Struktur ebenfalls bei[200].

Zur Untersuchung der Möglichkeit der Synthese nicht quervernetzter Polystyrol-Latices wurden zwei Synthesen unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die Daten der Synthese sind in Tabelle 9.17 angegeben.

Die Synthesen wurden unter den für eine Emulsionspolymerisation typische Bedingungen durchgeführt. Die erhaltenen Partikel wurden über Rasterkraftmikroskopie und dynamische Laserlichtstreuung charakterisiert. Durch eine Beschichtung mit präfunktionellen Monomer und nachträglicher Funktionalisierung konnten Latexpartikel erhalten werden, die sich zum Einsatz in der suppressierten Anionenchromatographie eignen.

Quervernetzte PS/DVB-Latexpartikel

Die Quervernetzung stellt in so fern eine wichtige Komponente eines Latexpartikels dar, da diese dafür verantwortlich ist, dass der Latexpartikel bei der Aminierung nicht durch das vorhandene Quellverhalten beliebig stark quellen kann. Zusätzlich wird die Quervernetzung zur mechanischen Stabilität der Latexpartikel benötigt. Die mechanische Belastung solcher kleiner Strukturen unter chromatographischen Bedingungen ist allerdings nicht besonders groß, da auf diese Partikel kaum gerichtete Kräfte einwirken.

Das Quellverhalten beschichteter Latexpartikel wird zudem nicht von dem unfunktionalisierbaren Kern beeinflusst, da dieser nach der Funktionalisierung die vorgegebene Polarität des aromatischen Netzwerkes beibehält. Nur die äußere Schicht aus präfunktionellen Monomer unterliegt einem Quellvorgang.

Dennoch ist es nötig, den Einfluss des Quervernetzers auf die Synthese der PS-Latexpartikel zu untersuchen. Der polymerisierte Anteil des Quervernetzers stellt nicht nur mechanische Stabilität zur Verfügung, sondern beeinflusst zudem die Anzahl nicht benötigter Doppelbindungen, die nach der Polymerisation als solche innerhalb des Latexpartikels vorliegen. Diese wiederum können mit der Schicht des präfunktionellen Monomers polymerisieren und diese kovalent an den Partikel bilden. So wird die mechanische Stabilität in Bezug auf die erhaltene Beschichtung verstärkt. Da es für den Trägerlatex nicht von Bedeutung ist, wie viel Styrolanteil dieser in Relation zum Quervernetzer enthält, kann das Verhältnis beliebig niedrig gewählt werden.

Zur Untersuchung des Einflusses des Quervernetzers auf die Herstellung der PS/DVB-Latexpartikel wurden inklusive der oben schon erwähnten PS-Latexpartikel sieben Synthesen mit einem variierendem Anteil an Quervernetzern synthetisiert. Der Quervernetzer wurde innerhalb eines Bereiches von 0 bis 100% variiert. Die Daten der Synthese sind in Tabelle 9.17 und Tabelle 9.18 auf der nächsten Seite angegeben.

Die erhaltenen Partikel wurden nach der Synthese durch dynamische Laserlichtstreuung und teilweise auch durch Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse der Größenbestimmung beider Methoden stimmen annähernd überein. Die Größe der Partikel nimmt mit dem Anteil des Quervernetzers zu. Allerdings befinden sich alle synthetisierten Partikel innerhalb eines Bereiches, der den Einsatz dieser Partikel zur Herstellung pellikularer Anionenaustauscher zulässt. Zu bedenken ist zudem, dass die Partikel durch die nachträgliche Beschichtung und Funktionalisierung zwar zusätzlich an Größe gewinnen, allerdings das Quellverhalten auf

Tabelle 9.18: Einwaagen und Ergebnisse der Größenbestimmung der synthetisierten Polystyrol-Latices.

ident _{Latex}	Styrol / mg	DVB / mg	KPS / mg	QV / %	d _p / nm
SL-0002-B	2298	277	163,0	5,0	65,8
SL-0006-A	2090	836	159,0	15,0	146,0
SL-0006-B	1724	1678	159,0	30,0	173,5
SL-0005-A	1280	2888	158,0	50,0	266,4
SL-0005-B	0	5630	158,0	100,0	nb

Tabelle 9.19: Massenanteil des Quervernetzers DVB des Monomers an der Beschichtungsreaktion von Polystyrol-Latices mit Vinylbenzylchlorid unter identischen Bedingungen, die der der Monomerverarmungsphase einer Emulsionspolymerisation gleichen. * Abweichende Beschichtungsbedingungen.

ident _{beschichteterLatex}	ident _{Latex}	QV / %	VBC / mg
SL-0001-A-G	SL-0001-A	0,0	200,0
SL-0001-B-G	SL-0001-B	0,0	800,0 *
SL-0002-B-G	SL-0002-B	5,0	200,0
SL-0006-A-G	SL-0006-A	15,0	200,0
SL-0006-B-G	SL-0006-B	30,0	200,0
SL-0005-A-G	SL-0005-A	50,0	200,0
SL-0005-B-G	SL-0005-B	100,0	200,0

Grund der geringen Schichtdicke weitaus geringer ist als bei herkömmlichen Latexpartikeln. Somit ist die erhaltene Größe aller in diesem Kapitel synthetisierten Latexpartikel innerhalb des Bereiches, der für die Herstellung pellikularer Anionenaustauscher benötigt wird.

Beschichtung der Latices

Die Beschichtung der Latexpartikel erfolgt unter ähnlichen Bedingungen, wie die einer Emulsionspolymerisation. Die Reaktionsbedingungen werden der Monomerverarmungsphase der Emulsionspolymerisation nachgeahmt. Zur Durchführung der Beschichtungsreaktion wird daher der Latex im Reaktor unter Schutzgas erwärmt, das zur Beschichtung benötigte Monomer in den Reaktor gegeben und die Reaktion radikalisch initiiert. Die Latexpartikelemulsion verfügt dabei immer noch über die zur Stabilisierung benötigten Tenside, die die Kernpartikel in einer stabilen Emulsion halten. Das zugesetzte Monomer diffundiert in diese Mizellen und bildet eine Schicht um den Latexpartikel aus, die radikalisch polymerisiert wird[201].

Alle in diesem Kapitel beschichteten PS/DVB-Latexpartikel wurden unter identischen Bedingungen beschichtet. Bis auf die Beschichtungsreaktion von SL-0001-B-G wurde die selbe Menge Beschichtungsmonomer eingesetzt. Die Daten der Synthese sind in Tabelle 9.19 aufgeführt.

Die erhaltenen Latexpartikel wurden durch dynamische Laserlichtstreuung charakterisiert und nach der Standardvorschrift zur Funktionalisierung mit tertiärem Amin mit DMEA funktionalisiert. Die so erhaltenen Partikel wurden wiederum durch die dynamische Laserlichtstreuung und durch Rasterlektronenmikroskopie untersucht. Exemplarisch soll die Untersuchung durch Rasterlektronenmikroskopie an dem Beispiel des mit DMEA funktionalisierten Latexpartikel SL0006-A-G gezeigt werden. Einige Ergebnisse der Untersuchung sind in Abbildung 9.21 auf der nächsten Seite gezeigt.

Durch die Rasterkraftmikroskopie lassen sich die Partikelgrößen der erhaltenen funktionalisierten Latexpartikel

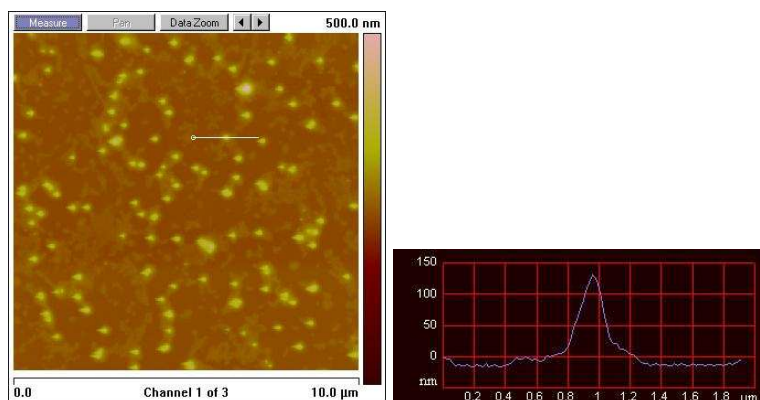


Abbildung 9.21: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme beschichteter Latexpartikels der Synthese SL0006-A-G auf Basis von PS/DVB-Latexpartikeln mit 15% Quervernetzungsgrad nach der Funktionalisierung mit DMEA. Links: Untersuchung der in der Emulsion enthaltenen Latexpartikel, Auflösung $10,0 \times 10,0 \mu\text{m}^2$. Rechts: Höhenprofil entlang der in der linken Abbildung gezeigten Linie über einen Latexpartikel, Auflösung $2,0 \times 0,15 \mu\text{m}^2$.

Tabelle 9.20: Ergebnisse der chromatographischen Messung auf dem Anionenaustauscher LM-A-0005 für ausgewählte anorganische Anionen. Temperatur_{Säule}: 303 K. Eluent: $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat, Flussrate: $1,00 \text{ ml min}^{-1}$.

	F^-	BrO_3^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
Retention t_S / min	0,02	0,16	0,23	0,33	0,82	0,85	6,24	6,40
TP m^{-1}	7385	17595	28269	16995	31930	16540	28128	29640
Asymmetrie A_S	1,54	2,11	1,51	1,86	1,52	3,16	1,51	1,57
Retentionsfaktor k'	0,02	0,13	0,19	0,27	0,68	0,70	5,16	5,29
Selektivitätskoeffizient	8,00	1,44	1,43	2,48	1,04	7,34	1,03	-
$\alpha_{\text{Anion}/\text{Anion}+1}$								

verifizieren. Zudem sind die durch dieses Verfahren hergestellten PS/DVB-Latexpartikel wesentlich unimodaleren Größenverteilung als die herkömmlichen VBC/DVB-Latexpartikel.

Die Herstellung beschichteter Latexpartikel ist eine Möglichkeit, Latexpartikel für den Aufbau pellikularer Anionenaustauscher zu synthetisieren. Der Vorteil dieser experimentell aufwändigeren Synthese liegt in der unimodaleren Größenverteilung der erhaltenen Partikel, die sich auf die Trennleistung eines Anionenaustauschers auswirkt. Zudem ist es durch diese Synthesemethode möglich, die Synthese so zu steuern, dass spezielle Morphologien der Latexpartikel realisiert werden können, die mit der herkömmlichen Emulsionspolymerisation nicht möglich sind.

9.4.3 Chromatographische Eigenschaften

Zur Untersuchung der chromatographischen Eigenschaften wurden die erhaltenen funktionalisierten Latexpartikel auf das Trägermaterial aufgebracht und zu Anionenaustauschern konfektioniert. Die erhaltenen Anionenaustauscher wurden durch Einsatz in der suppressierten Anionenchromatographie charakterisiert. Exemplarisch soll hier nur der Anionenaustauscher LM-A-0005 gezeigt werden. Die so erhaltenen pellikularen Anionenaustauscher auf Basis beschichteter Latexpartikel zeichnen sich durch eine geringe Anionenaustauschkapazität aus. Dennoch können unter angepassten chromatographischen Bedingungen chromatographische Trennungen anorganischer Anionen erreicht werden. Die erhaltenen Chromatogramme sind in Abbildung 9.22 gezeigt. Die

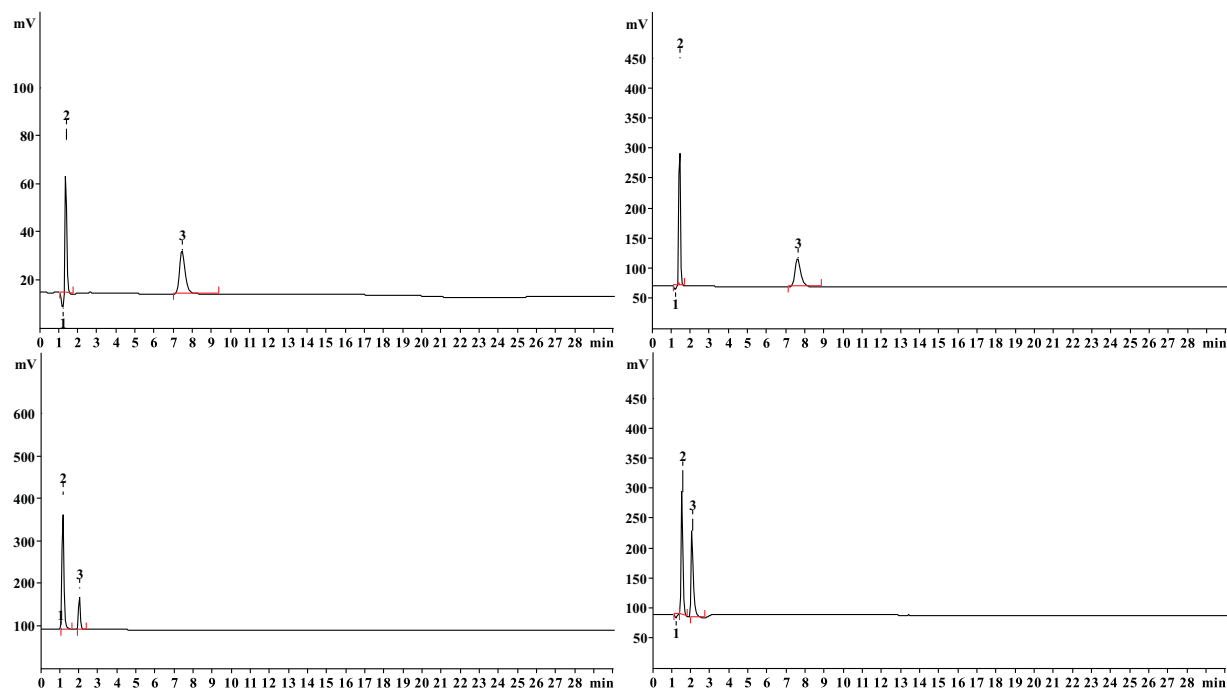


Abbildung 9.22: Chromatographische Messungen ausgewählter Anionen durch Anionenchromatographie auf dem Anionenaustauscher LM-A-0005. Pellikularer Anionenaustauscher auf Basis beschichteter Styrollatexpartikel. Temperatur_{Säule}: 303 K, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, 1,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Säulendimension: 100x4 mm, Anionenaustauschkapazität: 14,0 μ equiv. 1 - Totvolumen. Links oben: 2 - Bromat, 3 - Phosphat. Rechts oben: 2 - Chlorid, 3 - Sulfat. Links unten: 2 - Fluorid, 3 - Bromid. Rechts unten: 2 - Nitrit, 3 - Nitrat.

Tabelle 9.21: Abhängigkeit der Signalasymmetrie von der Temperatur der chromatographischen Messung auf dem Anionenaustauscher LM-A-0005. Bereich von 303–343 K. Eluent: 1,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,00 ml min⁻¹.

Temperatur / K	F ⁻	BrO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
303	0,01	0,24	0,27	0,39	0,85	0,93	4,62	5,43
313	0,03	0,19	0,27	0,33	0,80	0,76	5,04	5,95
323	0,04	0,19	0,27	0,32	0,77	0,73	5,26	6,33
333	0,04	0,20	0,27	0,33	0,72	0,74	5,59	6,86
343	0,06	0,21	0,27	0,34	0,69	0,71	5,84	7,33

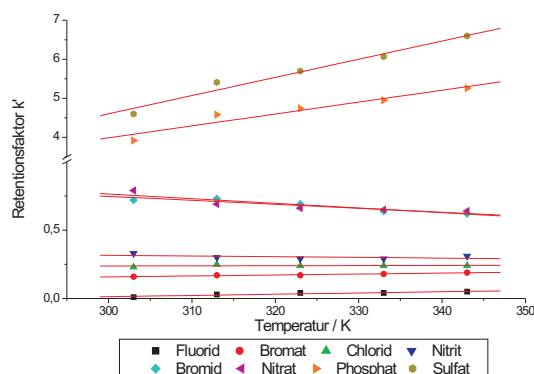


Abbildung 9.23: Auftragung des Retentionsfaktors k' gegen die untersuchten Temperaturen während der chromatographischen Trennung auf dem Anionenaustauscher LM-A-0005 über einen Bereich von 303–343 K. Eluent: $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat, Flussrate: $1,00 \text{ ml min}^{-1}$.

chromatographischen Ergebnisse sind in Tabelle 9.20 auf Seite 251 für die untersuchten Analyten dargestellt. Zudem wurde die Temperaturabhängigkeit der Retention zur Untersuchung der vorliegenden Wechselwirkungen während einer chromatographischen Trennung ebenfalls untersucht. Die Daten hierfür finden sich in Abbildung 9.23 und Tabelle 9.21 auf der vorherigen Seite.

Die so erhaltenen Anionenaustauscher zeigen das typische Erscheinungsbild pellikularer Anionenaustauscher. Die Signalsymmetrie und Trennleistung aller Analyten, mit Ausnahme der leicht polarisierbaren Anionen, ist sehr gut. Die erhaltene Selektivität entspricht dem eingesetzten Amin. So eluieren die leicht polarisierbaren Anionen vor den divalenten Anionen. Die Retentionseigenschaften der so hergestellten Latexpartikel entspricht denen, die über die herkömmliche Emulsionspolymerisation erhalten werden. Die geringe Anionenaustauschkapazität unterbindet allerdings den Einsatz dieser Latexpartikel in diesem Entwicklungsstadium. Für einen kommerziellen Einsatz muss die Schichtdicke der Beschichtung mit präfunktionellem Monomer erhöht werden, um die Anionenaustauschkapazität zu erhöhen.

Die hier vorgestellten pellikularen Anionenaustauscher auf Basis beschichteter Latexpartikel zeigen, dass es möglich ist, durch verschiedene Verfahren die benötigten Latexpartikel herzustellen. Die hergestellten Latexpartikel unterscheiden sich nur geringfügig von den konventionell eingesetzten Latexpartikeln. Zudem ist es durch die Methode der Beschichtung möglich, von den kommerziellen Latexpartikeln abweichende Trenneigenschaften synthetisch zu generieren. Die hier vorgestellten Synthesen zeigen eindeutig, dass die Angabe des Quervernetzungsgrades eines Latexpartikels keineswegs die Morphologie des synthetisierten Copolymers widerspiegelt. Zudem können durch geeignete Wahl der Monomere und der Herstellungsverfahren Latexpartikel hergestellt werden, die sich deutlich in den bisher gewohnten Trenneigenschaften unterscheiden. Durch die hier gezeigten Synthesen ist es nicht möglich, die auftretenden Asymmetrien einiger Analyten im Falle der aromatischen pellikularen Anionenaustauscher zu beseitigen. Dennoch stellen die hier vorgestellten Verfahren Möglichkeiten dar, pellikulare Anionenaustauscher erfolgreich herzustellen.

Tabelle 9.22: Abhängigkeit der Signalasymmetrie von der Temperatur der chromatographischen Messung auf dem Anionenaustauscher LM-A-0005. Bereich von 303–343 K. Eluent: $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat, Flussrate: $1,00 \text{ ml min}^{-1}$.

Temperatur / K	F^-	BrO_3^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
303	0,01	0,24	0,27	0,39	0,85	0,93	4,62	5,43
313	0,03	0,19	0,27	0,33	0,80	0,76	5,04	5,95
323	0,04	0,19	0,27	0,32	0,77	0,73	5,26	6,33
333	0,04	0,20	0,27	0,33	0,72	0,74	5,59	6,86
343	0,06	0,21	0,27	0,34	0,69	0,71	5,84	7,33

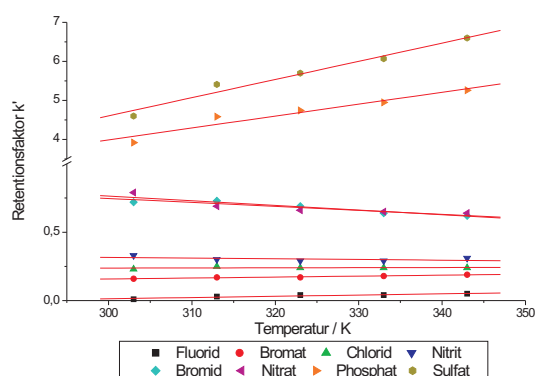


Abbildung 9.24: Auftragung des Retentionsfaktors k' gegen die untersuchten Temperaturen während der chromatographischen Trennung auf dem Anionenaustauscher LM-A-0005 über einen Bereich von 303–343 K. Eluent: $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat, Flussrate: $1,00 \text{ ml min}^{-1}$.

10 Herstellung neuer Typen pellikularer Anionenaustauscher für die HPLC

In der gegenwärtigen Zeit ist die Nachfrage nach Anionenaustauschern zum Einsatz in der Ionenchromatographie sehr hoch. Die gestellten Anforderungen an einen Anionenaustauscher sind dabei die chemische und mechanische Stabilität, aber vor allem ein chromatographisches Trennverhalten, das die Durchführung einer Analyse ermöglicht. Unter chromatographischen Trennverhalten werden eine Reihe von Eigenschaften verstanden. Merkmal dieser sind die Trennleistung, die Selektivität und die damit erzielbaren Ergebnisse bei der quantitativen und qualitativen Bestimmung verschiedenster Analysen.

10.1 Pellikulare Anionenaustauscher

Pelliculare Anionenaustauscher zeichnen sich durch eine hohe mechanische und chemische Stabilität aus. Diese sind in einem pH-Bereich von 0 bis 14 stabil und tolerieren eine hohe Last organischer Zusätze im Eluenten. Durch die mechanische Stabilität können diese Anionenaustauscher, im Gegensatz zu stationären Phasen auf der Basis von Polyvinylalkoholen, auch mit hohen Flüssen betrieben werden[202]. Besonders zeichnet sich dieser Typ von Anionenaustauscher aber durch die hohe Trennleistung aus. Die pellikularen Anionenaustauscher auf Basis von Latexpartikeln, die elektrostatisch auf sphärischen Trägermaterialpartikeln gebunden sind, zeigen Trennleistungen bis hin zu $9 \cdot 10^4$ theoretische Böden pro Meter. Dennoch sind diese nicht universell einsetzbar. Dies ist darin begründet, dass diese Anionenaustauscher spezielle Eigenschaften bezüglich der Selektivität verschiedener Analyten zeigen. Unverkennbare Eigenschaften eines pellikularen Anionenaustauscher sind die nicht vorhandene Selektivität von Fluorid, teilweise auch von Bromid und Nitrat sowie von Phosphat und Sulfat. Ein weiteres Problem eines Anionenaustauschers dieses Typs stellen die hohen Asymmetrien von Nitrat und Bromid da. Da die Selektivität dieser beiden Anionen gering ist, kommt es leicht zu Koelution der beiden Analyten. Daher wird bei diesem Typ eine hohe Trennleistung nicht nur für gute Trennungen benötigt, sondern auch, bedingt durch die allgemeinen Eigenschaften, um überhaupt quantitative Analysen durchzuführen.

10.1.1 Definition	256
10.1.2 Konventionelle pellikulare Anionenaustauscher	256
10.1.3 Funktionalisierung und Eigenschaften der Latexpartikel	259
10.1.4 Trägermaterial auf Basis von EVOIII	260
10.1.5 Synthese und Charakterisierung	262
10.1.6 Chromatographische Eigenschaften	264
Direkter Vergleich konventioneller Sulfonierung und EVOIII-Sulfonierung	265
Milde konventionelle Sulfonierung	268
Elektrostatische Bindungseigenschaften eines pellikularen Anionenaustauschers	269
Langzeitstabilität EVOIII-sulfonierter pellikularer Anionenaustauscher	271
Einfluss unterschiedlicher Kationenaustauschkapazitäten auf pellikulare Anionenaustauscher	272
Untersuchung des Retentionsmodells für die untersuchten stationären Phasen	276
Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen sulfonierter Trägermaterialien	279

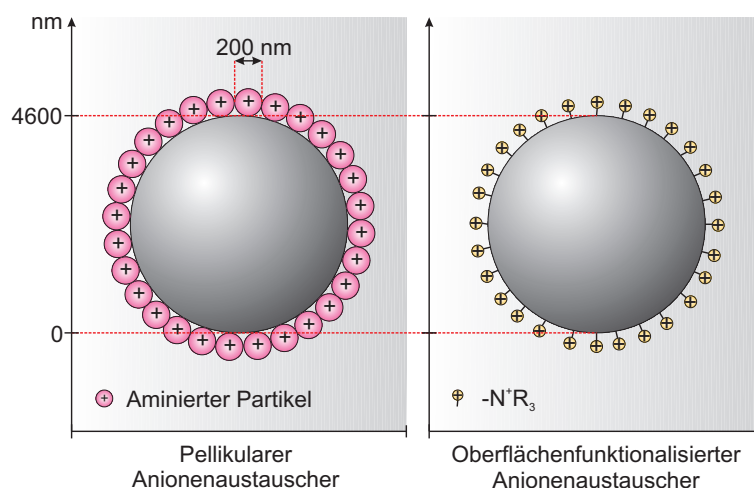


Abbildung 10.1: Vergleichende Darstellung des Aufbaus eines pellikularen und eines oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschers. Links: Pellikularer Typ mit einer mit Austauscherfunktionen modifizierten Latexpartikeln belegter Oberfläche. Rechts: Oberflächenfunktionalisierter Typ mit kovalent gebundenen Austauscherfunktionalitäten auf der Oberfläche.

10.1.1 Definition

Als pellikulare Anionenaustauscher werden derzeit nur solche verstanden, die aus einem inertem Trägermaterial bestehen, auf das kleinere Partikel aufgebracht sind, die die zur Trennung benötigten Funktionen tragen. Dies ist in Abbildung 10.1 dargestellt. Dabei muss das Trägermaterial nicht zwingend aus sphärischen Partikeln bestehen; es sind unter dieser Definition auch monolithische Trägermaterialien denkbar. Unter Partikeln wird eine sphärische, starre Einheit verstanden, die die zum Anionenaustausch benötigte Funktion trägt. In dieser Definition ist die zum Anionenaustausch benötigte Funktion eine kationische Gruppe. Der Partikel besteht aus einem starren Gerüst, dass eine räumliche Ausdehnung in drei Dimensionen besitzt und sich unter chromatographischen Bedingungen nur innerhalb gewisser Grenzen konformativ verändert. Dieser Partikel ist auf das Trägermaterial irreversibel fixiert. Dies kann durch elektrostatische Wechselwirkungen, kovalente Bindungen oder Van-der-Waals-Kräfte geschehen.

10.1.2 Konventionelle pellikulare Anionenaustauscher

Der typische Aufbau eines konventionellem pellikularen Anionenaustauscher genügt der Definition aus Kapitel 10.1.1. Der Anionenaustauscher besteht aus einem sphärischem PS/DVB-Trägermaterial. Dieses besitzt einen Quervernetzungsgrad von 55% und ist makroporös. Durch den hohen Quervernetzungsgrad wird eine mechanische und chemische Stabilität erreicht. Die Partikelgröße beträgt $4,6 \mu\text{m}$. Das Trägermaterial ist oberflächenfunktionalisiert. Die Funktionalisierung umfasst Sulfonsäuregruppen, die durch Behandlung mit Schwefelsäure in das aromatische Gerüst eingeführt wurden. Dadurch wird nicht nur die Oberfläche des Trägermaterials, sondern auch die Oberfläche der Poren des Trägermaterials mit Sulfonsäuregruppen versehen. Dabei wird die gesamte Oberfläche aller Poren, Makro-, Meso- und Mikroporen, zur Sulfonierung genutzt. In geringem Maße dringt das Sulfonierungsganz wahrscheinlich auch in das Trägermaterial ein. So ergibt sich ein hoher Sulfonierungsgrad. Das so erhaltene Trägermaterial ist äußerst hydrophil. Durch Kapazitätsbestimmung erhält man eine Kationenaustauschkapazität von $2000 \mu\text{equiv g}^{-1}$. Die Kationenaustauscherfunktionsverteilung auf und innerhalb des Trägermaterials sind in Abbildung 10.2 auf der nächsten Seite schematisch gezeigt. Der Latexpartikel besteht aus VBC/DVB-Copolymer. Der geringe Quervernetzungsgrad von 3,5% ist verantwortlich

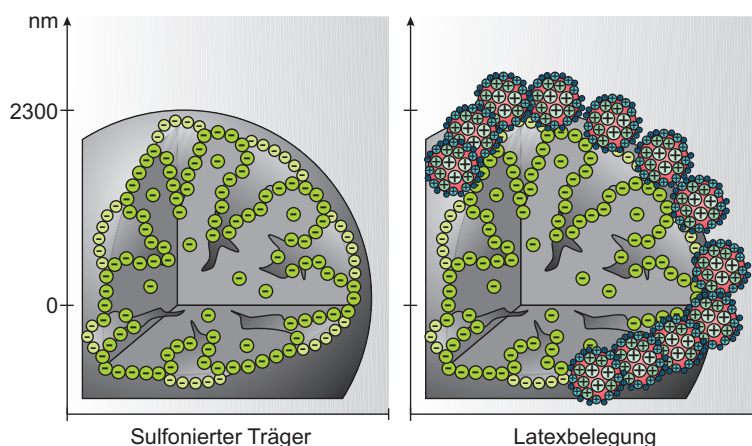


Abbildung 10.2: Schematische Darstellung eines konventionellem Trägermaterials. 4,6 μm Sphären, poröses PS/DVB-Grundgerüst. Links: Nachträgliche Funktionalisierung von Sulfonsäuregruppen (Stilisiert durch Punkte) durch Sulfonierung mit Schwefelsäure. Rechts: 200 nm Latexpartikel mit aminiertem Grundgerüst elektrostatisch auf dem Trägermaterial irreversibel gebunden.

für das hohe Quellverhalten des Latexpartikels. Nach der Synthese des Latexpartikels durch Emulsionspolymerisation wird dieser durch Dimethylethanolamin (DMEA) vollständig funktionalisiert. Die so erhaltenen quartären Ammoniumgruppen dienen nicht nur zum Anionenaustausch, sondern sind auch für die Fixierung des Latexpartikels auf der Oberfläche der Sphären verantwortlich. Durch mehrfache elektrostatische Wechselwirkung erfolgt diese Fixierung irreversibel auf der Oberfläche des Trägermaterials. Der Latexpartikel besitzt eine Größe von etwa 200 nm, je nach Synthese und Funktionalisierung. Durch Belegung dieses Latexpartikels auf der Oberfläche des Trägermaterials wird der Anionenaustauscher erhalten. Die Anionenaustauschkapazität beträgt zwischen 30 und 70 $\mu\text{equiv g}^{-1}$ und ist damit ideal für die Anwendung als stationäre Phase in der suppressierten Anionenchromatographie geeignet.

Die Morphologie des Trägermaterials ist vergleichbar mit einer großen Sphäre, die mit wesentlich kleineren Sphären dicht beschichtet ist. Daraus ergibt sich für das zum Austausch aktive Volumen folgende Gleichung:

$$V_{\text{Aktiv}} = \frac{4}{3}\pi \cdot (r_{\text{Gesamt}}^3 - r_{\text{Trägermaterial}}^3) \quad (10.1)$$

Dabei ist das Volumen, das von den Latexpartikeln besetzt wird, nicht vollständig mit Latexpartikeln gefüllt; es handelt sich hierbei um starre Sphären, die aber teilweise stark verzerrt vorliegen. Somit wird deutlich, dass die erhaltene Austauschkapazität eines pellicularen Anionenaustauscher nicht hauptsächlich von der Größe des Latexpartikels abhängt, sondern von dem Volumen, das die Vielzahl der Latexpartikel auf der Kugeloberfläche einnehmen.

Durch die elektrostatische Bindung der Latexpartikel auf das Trägermaterial werden einige Anionenaustauscherfunktionen für die Bindung benötigt. Diese nehmen nicht mehr am Anionenaustauschprozess teil. Umgekehrt betrachtet, verliert das Trägermaterial an Kationenaustauschkapazität durch die irreversible Bindung des Latexpartikels. Die dazu benötigten Funktionen finden sich auf der Oberfläche und teilweise in den Makroporen. Allerdings werden nicht alle Sulfonsäuregruppen für diesen Prozess benötigt, so dass eine hohe Kationenaustauschkapazität erhalten bleibt. Diese ist innerhalb der Mikro- und Mesoporen besonders ausgeprägt, teilweise in den Makroporen noch erhalten und befindet sich auf der Oberfläche unterhalb des Zwischenkornvolumens der dicht gepackten Latexpartikel. Der hydrophile Charakter des Trägermaterials bleibt erhalten, die verbleibenden Sulfonsäuregruppen sind hydratisiert, das Volumen steht der mobilen Phase weiterhin während eines chromatographischen Laufs zur Verfügung.

Wird das Retentionsverhalten dieses Typs von Anionenaustauscher untersucht, so erhält man typische Merkmale für pelliculare Anionenaustauscher. Die Selektivität zwischen Fluorid und Totvolumensignal ist nahezu

nicht vorhanden. Dies ist darin begründet, dass Fluorid wenig polarisierbar und hoch geladen ist. Die Hydratisierung dieses Analyten ist sehr hoch und es neigt dazu, nur mit hydrophilen Anionenaustauscherfunktionen zu wechselwirken. Latexpartikel besitzen allerdings Ladungen, die innerhalb eines hydrophoben Grundgerüsts lokalisiert sind. Dadurch sind diese Anionenaustauscherfunktionen nicht hinreichend hydratisiert, um mit Fluorid die nötigen Wechselwirkungen zur Trennung einzugehen. Dies ist bekannt für Latexanionenaustauscher und nicht zu beseitigen. Fluorid eluiert auf pellikularen Anionenaustauschern nie getrennt vom Totvolumen. Eine Ausnahme ist für Latexpartikel bekannt, die nicht aus aromatischen Monomeren bestehen. Sie finden allerdings gegenwärtig keine kommerzielle Anwendung in der Ionenchromatographie und sind nicht Teil dieser Arbeit. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass solche Grundgerüste aus Methacrylaten wesentlich hydrophiler sind und somit die Wechselwirkung mit stark hydratisierten Analyten bevorzugen.

Ein weiteres Merkmal und ein Nachteil pellikulare Anionenaustauscher sind die hohen Asymmetrien für leicht polarisierbare Anionen, wie Bromid und Nitrat. Diese zeigen eine starke Retention gegenüber der nicht polarisierbaren, monovalenten Anionen. Die Asymmetrien liegen dabei zwischen 3 bis 5. Dies ist darin begründet, dass diese Anionen nicht nur elektrostatisch mit dem Anionenaustauscher wechselwirken, sondern auch durch sekundäre Wechselwirkungen. Der Begriff der sekundären Wechselwirkungen umfasst dabei all diejenigen, die nicht elektrostatischer Natur sind. Insbesondere im Falle von Bromid und Nitrat wird dies den π - π -Wechselwirkungen zugeschrieben. Daraus kann man für die resultierende Retention dieser Analyten folgende Gleichung annehmen.

$$t_R = t_M + t_{S \text{ Elektrostatisch}} + t_{S \pi-\pi\text{-Wechselwirkung}} \quad (10.2)$$

Die erhaltene Bruttoretention ist die Summe aller Retentionen der wirkenden Wechselwirkungen inklusive Totvolumen. Ein bestimmter Anteil der Retention wird dabei durch π - π -Wechselwirkungen hervorgerufen. Für nicht polarisierbare Anionen ist dieser Anteil zu vernachlässigen, für polarisierbare Anionen aber signifikant. Bisher wurde angenommen, dass diese Wechselwirkungen nur in Verbindung mit elektrostatischer Wechselwirkung auftreten. Das reine Trägermaterial ohne Funktionalisierung zeigt keinerlei Retention für diese Analyten, obwohl es die Bestandteile enthält, die für die π - π -Wechselwirkungen verantwortlich sind. Bisher wurde angenommen, dass das aromatische Grundgerüst oder die verbliebenen vinylischen Funktionen der eingesetzten Monomere verantwortlich für sekundäre Wechselwirkungen sind. Damit folgt die Retention für polarisierbare Analyten der Gleichung:

$$t_R = t_M + t_{S \pi-\pi\text{-Wechselwirkung}} \quad (10.3)$$

Somit sollte Nitrat und Bromid trotz nicht vorhandener Funktionalisierung Retention nach einem aromatischen Wechselwirkungsmechanismus besitzen. Dieser Fall konnte nicht beobachtet werden. Daher wurde angenommen, dass es nur in Verbindung mit einer elektrostatischen Wechselwirkung zu einem zweiten Retentionsmechanismus kommt. Durch den Einsatz leicht polarisierbarer Salze als Eluentzusatz, wie beispielsweise Perchlorat, kann dieser Effekt unterdrückt werden. Dabei erhöht man die Eluentstärke in Bezug auf die sekundären Wechselwirkungen, so dass Analyten diesen Retentionsmechanismus in geringerem Maße nutzen können. Daraus resultiert, dass der Effekt der Retention durch sekundäre Wechselwirkungen minimiert wird. Die Asymmetrie wird erheblich verringert und die resultierende Retention der leicht polarisierbaren Anionen wird verringert. In Bezug auf die hier beschriebenen pellikularen Phasen auf Basis von VBC/DVB-Latexpartikeln, die ohne Zusatz Bromid und Nitrat kurz nacheinander eluieren, koeluieren Bromid und Nitrat mit verringerter Retentionszeit. Daraus lässt sich folgende Gleichung unter der Annahme, dass keinerlei sekundäre Wechselwirkungen auftreten, ableiten:

$$t_{S \text{ Elektrostatisch Nitrat}} \leq t_{S \text{ Elektrostatisch Bromid}} \text{ mit } t_{S \pi-\pi\text{-Wechselwirkung}} = 0 \quad (10.4)$$

Daraus folgt direkt, dass Nitrat in größerem Maße zu sekundären Wechselwirkungen neigt als Bromid.

Ein weiteres Merkmal pellikularer Anionenaustauscher ist die Selektivität von Bromat. Bromat eluiert zusammen mit den monovalenten, nicht polarisierbaren Anionen. Auf diesem Typ eines Anionenaustauschers ist die Elutionsreihenfolge für dieses Anionen immer identisch: Bromat eluiert vor Chlorid. Vergleicht man die Retentionsreihenfolge, so fällt auf, dass dieses Anion stark von der lokalen Funktionalisierungsdichte des Anionenaustauschers abhängig ist. Unter den analysierten monovalenten, nicht polarisierbaren Anionen ist die

Reihenfolge mit Ausnahme dieses Anions für alle Anionenaustauscher immer identisch. Pellikulare Anionenaustauscher besitzen die Eigenschaft eines dreidimensionalen Polymernetzwerkes. Dadurch ist die Morphologie der zum Anionenaustausch fähigen Gruppen ebenfalls festgelegt. Die Funktionalisierung findet am Monomer direkt statt. Es handelt sich hierbei um eine direkte Funktionalisierung des Grundgerüsts. Somit ist die lokale Ladungsverteilung gleich dem Grundgerüst und im Falle eines Latexpartikels dreidimensional. Dadurch dass die Funktionalisierungsreaktion nur durch sterische oder elektrostatische Hinderung nicht vollständig verläuft, kann davon ausgegangen werden, dass die erhaltenen Latexpartikel über ein dreidimensionales Netzwerk quartärer Ammoniumgruppen verfügen. Dies resultiert in einer hohen Ladungsdichte, die dreidimensionaler Geometrie ist. Bromat wird durch die dreidimensionale, hohe Ladungsdichte geringer retardiert als Chlorid. Durch zwei- oder eindimensionale Ladungsverteilungen ist die Retention von Bromat höher als Chlorid, bei oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschern sogar höher als Nitrit. Oberflächenfunktionalisierte Ladungsträger, die innerhalb der Kapazitätsgrenzen der suppressierten Anionenchromatographie liegen, sind als eindimensionale oder Punktladungsträger anzusehen. Die Funktionen sind dabei so weit voneinander distanziert, dass keinerlei elektrostatischer Einfluss zwischen benachbarten Funktionen eintritt. Die Eigenschaft lässt sich durch eine Untersuchung des Retentionsmodells bestätigen, wie es beispielsweise in Kapitel 8.2.4 auf Seite 154 gezeigt ist. Dieser Fall kann auch als Punktladung angesehen werden. Somit ist es möglich, eine pellikulare Phase an Hand der Selektivität von Bromat zu identifizieren.

10.1.3 Funktionalisierung und Eigenschaften der Latexpartikel

Die Selektivität von Latexpartikeln wird maßgeblich davon bestimmt, wie diese funktionalisiert sind. Durch Änderung der Funktionalisierung lassen sich Selektivitäten bestimmen. Allerdings ist die Variation nur in engem Rahmen möglich. Dies ist darin begründet, dass man durch die Art der Funktionalisierung zwar die Anionenaustauscherfunktion ändert, aber nicht die Eigenschaften, die durch den Latexpartikel vorgegeben werden, sowie die des Trägermaterials.

Die Funktionalisierung erstreckt sich dabei nur auf die Änderung der Anionenaustauscherfunktion. Bei der Funktionalisierung kommen unterschiedliche Amine zum Einsatz, die an dieser Stelle nicht einzeln vorgestellt werden sollen. Es kann gesagt werden, dass mit steigender Polarität der eingesetzten Amine die resultierende Hydrophilie der Austauschfunktionen steigt, in Bezug auf die chemische Umsetzung aber die Reaktivität und somit der Umsetzungsgrad abnimmt. Üblicherweise kommen in der Anionenchromatographie für die meisten Anwendungen nur vier Amine zum Einsatz: TMA, DMEA, DEMA und TEA. Lässt man die unterschiedliche Reaktivität außer Betracht, so erhält man, unabhängig von dem eingesetzten Amin, in der Anionenchromatographie identische Latexpartikel, aus denen sich pellikulare Anionenaustauscher herstellen lassen. Hauptunterscheidungsmerkmal ist dabei nur die Selektivität. Allerdings unterscheidet sich die Selektivität dieser Anionenaustauscher in Bezug auf die monovalenten, schwer polarisierbaren Anionen wie Fluorid, Bromat, Chlorid und Nitrit nicht. Auch die Gruppe der leicht polarisierbaren, monovalenten Anionen weist dieselbe Selektivität auf, genauso wie die Gruppe der divalenten Anionen. Der Unterschied liegt in der Selektivität zwischen den beiden letztgenannten Gruppen. So eluieren die divalenten, vor der Gruppe der leicht polarisierbaren Anionen bei unpolarer Funktionalisierung, während sich die Selektivität bei polarer werdender Funktionalisierung umkehrt.

Trotz der Variation der Austauschergruppe bleibt der prinzipielle Aufbau eines pellikularen, elektrostatisch gebundenen Anionenaustauscher erhalten. Dieser Aufbau ist schematisch in Abbildung 10.3 auf der nächsten Seite dargestellt. Unabhängig von der Polarität der Alkylreste des verwendetenamins wird der Latexpartikel auf dem Trägermaterial elektrostatisch fixiert. Die Wechselwirkung erfolgt dabei über multiple Funktionen. Dies ist von Bedeutung, da ein Latexpartikel nach der Definition irreversibel auf der Oberfläche eines Trägermaterials fixiert sein muss. Wäre dies nicht der Fall, so würde der Latexpartikel ebenfalls von der Säule eluiert werden und der Anionenaustauscher an Kapazität verlieren. Die elektrostatische Bindung zwischen dem Latexpartikel und dem Trägermaterial unterliegt natürlicherweise auch einer Konkurrenzreaktion mit den Elutionen. Zum einen konkurriert die Anionenaustauscherfunktion, die mit dem anionischen Analyten und dem Eluentenion mit der stationären Phase in Konkurrenz ist, und im Falle der stationären Phase, die mit dem Gegenion des

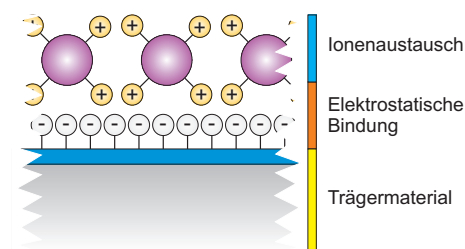


Abbildung 10.3: Schematische Darstellung der elektrostatischen Bindung von kationischen Latexpartikel auf anionischem Trägermaterial.

Analyten und dem Gegenion des Eluentanions, beide meist Natrium. Durch diese starke elektrostatische Konkurrenz ist es notwendig, dass der Latexpartikel mehrfach an das Trägermaterial fixiert ist. Im Falle anderer Fixierung, wie beispielsweise kovalente Bindungen, tritt dies nicht ein. Treibende Kraft zum Abbau der Kapazität ist die mechanische Belastung durch den Eluentstrom. Die Partikel würden in den Eluentstrom gerissen und von dem Anionenaustauscher eluiert werden. Um dem entgegenzuwirken, kommen zur Funktionalisierung Sulfonsäuregruppen zum Einsatz, deren elektrostatische Wechselwirkungen stark mit den Ammoniumgruppen sind. Bisher wurden auch nur vollständig sulfonierte Trägermaterialien verwendet, um möglichst viele Anionenaustauscherfunktionen des Latexpartikels zur Fixierung auf dem Trägermaterial nutzen zu können[203]. Dass hierbei nur ein kleiner Anteil der Anionenaustauschkapazität dem Anionenaustausch entzogen wird, liegt an der räumlichen Trennung der Ladungen durch die dreidimensionale Ausdehnung des Latexpartikels. Dieser kann nur an einer begrenzten Fläche und nur mit einer Fläche, nicht mit einem Volumen, mit dem Trägermaterial wechselwirken.

10.1.4 Trägermaterial auf Basis von EVOIII

Konventionelle PS/DVB-Trägermaterialien für pellikulare Anionenaustauscher zeichnen sich dadurch aus, dass diese unimodale Populationen besitzen, deren Oberfläche inklusive der Poren komplett und vollständig sulfoniert sind. Die erhaltene Kapazität liegt dabei um $2000 \mu\text{equiv g}^{-1}$. Die Oberfläche dieser Materialien wird mit 500 m^2 angegeben. Durch die vollständige Sulfonierung wird gewährleistet, dass ein Latexpartikel elektrostatisch gebunden wird. Die hohe Oberfläche ist historischen Ursprungs und besitzt für pellikulare Materialien keinerlei Bedeutung, genauso wie Porenstruktur und Volumen[204, 205]. Der Latexpartikel kann mit seiner Größe nicht mehr als die Kugeloberfläche nutzen. Durch die Poren in Verbindung mit der Sulfonierung resultiert so ein Trägermaterial, welches hydrophil ist. Dies bedeutet, dass die mobile Phase in dieses Porenvolumen eindringen kann. Die Möglichkeit zum Kationenaustausch ist somit nicht nur auf die Oberfläche beschränkt, sondern findet auch in den Poren statt[206]. Allerdings ist diese zumindest bei den Anionenaustauscher nicht von Interesse.

Ein weiteres Merkmal dieser Art von Trägermaterialien ist der Umstand, dass, je mehr Sulfonsäuregruppen auf der Oberfläche vorhanden sind, desto stärker treten diese zwar in Wechselwirkung mit Anionenaustauscherfunktionen des Latexpartikels, aber desto weniger Anionenaustauschkapazität verbleibt. Das Ausmaß dieser Blockade ist nicht vollständig geklärt und spielt bei anderen Anionenaustauschertypen eine größere Rolle. Dennoch ist unbekannt, wie viel Kationenaustauschkapazität an der Oberfläche von Nöten ist, um einen Latexpartikel irreversibel zu binden. Bisher war es nicht möglich, diese Kapazität experimentell zu steuern. Dies hat zwei Ursachen. Zum einen ist die Reaktionsführung schwer zu kontrollieren, da man ausgehend von einem hydrophoben einen hydrophilen Partikel herstellt und somit nicht in homogener Reaktionslösung arbeiten konnte und zum anderen ist die Sulfonierung eines solch morphologisch inhomogenen Trägermaterialteilchens schwer zu kontrollieren. In frühen Arbeiten wurde dies durch mildere Bedingungen und kürzere Reaktionszeiten versucht[207]. Dies führte aber nur zu inhomogenen Trägermaterialien, die einerseits Stellen mit hohem Sulfonierungsgrad und andere Stellen ohne Umsetzung enthielten.

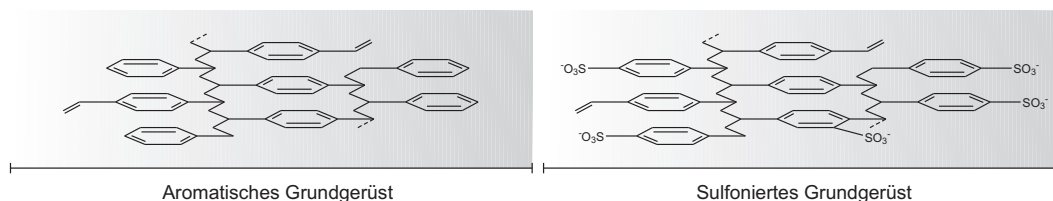


Abbildung 10.4: Darstellung einer Schrägansicht des PS/DVB-Copolymers, Ausschnitt aus der Oberflächenstruktur. Rechts: Identischer Ausschnitt nach der Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure.

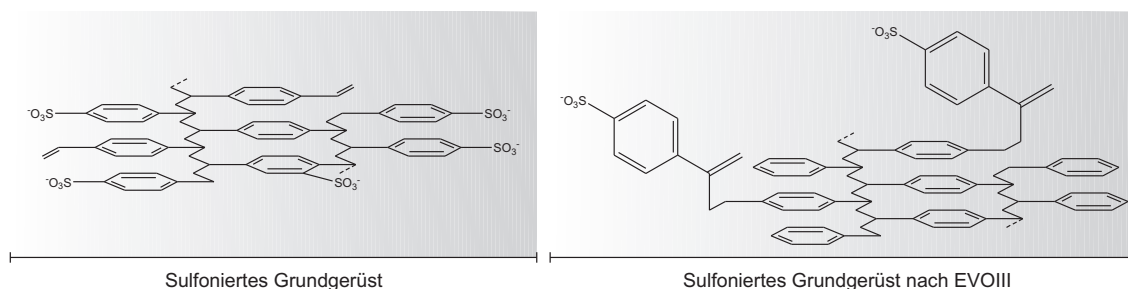


Abbildung 10.5: Vergleich der Struktur herkömmlich sulfonierter Trägermaterialien mit nach EVOIII sulfonierten Trägermaterialien. Schrägansicht der Oberflächenstruktur.

Das so sulfonierte Copolymernetzwerk ist in Abbildung 10.4 dargestellt. Die Darstellung zeigt aus Gründen der Übersichtlichkeit einen Ausschnitt aus der Struktur dieses Netzwerkes. Man erkennt eine quervernetzte Struktur aromatischer Monomere, die polymerisiert wurden. So ergibt sich eine aliphatische Kette, die aromatische Ringe als Substituenten besitzt. Teilweise quervernetzen diese Ringe die aliphatischen Ketten. Dies geschieht dann, wenn nicht Styrol, sondern Divinylbenzol in die Kette eingebaut wurde und sofern nicht aus sterischen Gründen keine Kettenfortsetzung möglich ist. Anderenfalls verbleibt eine Vinylgruppe innerhalb des Polymers. Auch Ketten aus Styrol besitzen eine verbleibende Doppelbindung, sofern die Kette keinen Ringschluss eingegangen ist, was durch die Dimension der hier entstandenen Struktur nur bedingt möglich ist[208]. Die Sulfonierung findet anschließend an den Stellen dieses Netzwerkes statt, die zugänglich für das Schwefeltrioxid der Schwefelsäure ist. Je näher sich ein Aromat an der Oberfläche befindet, je zugänglicher dieser ist, desto wahrscheinlicher ist eine Sulfonierung. Nach der Substitution und der Wiederherstellung des aromatischen Systems befindet sich die Sulfonsäuregruppe wieder innerhalb der Ebene des aromatischen Rings.

Durch die Funktionalisierung nach der Methode EVOIII ist es möglich, sowohl die Kapazität der erhaltenen Kationenaustauscherfunktionen, als auch die Morphologie dieser zu steuern. Dadurch sind erstmals Untersuchungen möglich, wie viele Ladungen zur irreversiblen Fixierung des Latexpartikels auf der Oberfläche nötig sind. Des Weiteren ist es möglich, die Hydrophilie des Trägermaterials zu erhalten und damit das nicht genutzte Porenvolumen des Trägermaterials von den ionenchromatographischen Prozessen auszuschließen.

Der Mechanismus der Synthese dieser Art Trägermaterial folgt den in Kapitel 8.3 auf Seite 159 beschriebenen Mechanismen. Das eingesetzte Ionomer erfüllt die benötigten Anforderungen für die Synthese und die stationäre Phase. Zur Synthese kommt 4-Vinylbenzylsulfonsäure Natriumsalz zum Einsatz. Dieses besitzt eine vinylische Gruppe und eine anionische Einheit, die Sulfonsäuregruppe. Durch das Vorhandensein einer aromatischen Struktur ergibt sich so eine tensidische Struktur, die sowohl mit dem Trägermaterial umgesetzt werden kann, als auch die benötigte anionische Ladung zur Fixierung der Latexpartikel besitzt. Im Unterschied zu der direkten Sulfonierung wirkt dieses Reagenz nicht auf das aromatische System, sondern auf die verbliebenen vinylischen Funktionen des Trägermaterials, die noch vorhanden sind. Dies ist in Abbildung 10.5 der konventionellen Sulfonierung gegenüber gestellt. Man erkennt, dass die Sulfonierung am Aromaten stattfindet und die Sulfonsäuregruppen in der Ebene des Aromaten oder des aromatischen Gerüsts verbleiben. Die ein-

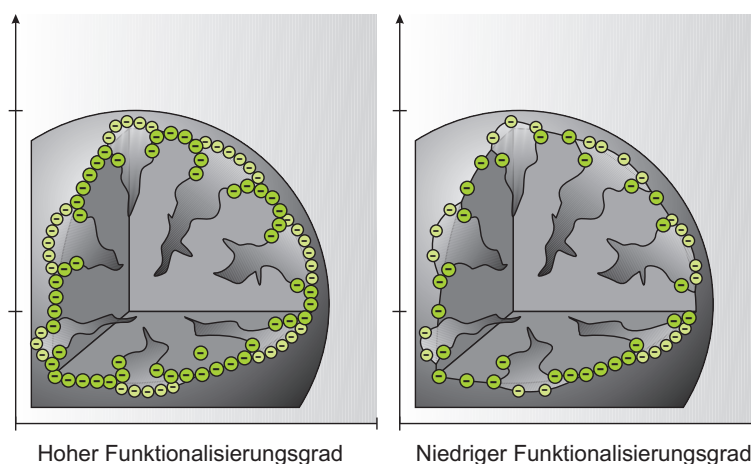


Abbildung 10.6: Vergleich eines Ausschnittes der Funktionalisierungsgrade der Oberflächenfunktionalisierung eines Trägermaterialpartikels durch die EVOIII-Methode. Die Funktionalisierung findet nur auf der Oberfläche und teilweise in den Makroporen statt. Somit verbleibt das Innere des Trägermaterials unpolar und nimmt nicht an chromatographischen Prozessen teil.

geführten Funktionen über den EVOIII-Mechanismus hingegen sind an die jeweiligen Kettenenden fixiert, die entweder von nicht komplett quervernetztem Divinylbenzol oder von Kettenenden stammen. Die chemische Umgebung der eingeführten Funktionen ist demnach nicht gleichwertig. Vergleicht man hingegen die chemische Umgebung der Sulfonsäuregruppen, so sind diese identisch. Durch beide Mechanismen resultiert eine Sulfonsäuregruppe, die an einem Aromaten gebunden ist. Allerdings kann bei dem EVOIII-Mechanismus davon ausgegangen werden, dass das tensidische Ende mehr Rotationsmöglichkeiten besitzt, da es nicht aus dem Netzwerk stammt.

Durch die tensidischen Eigenschaften des 4-Vinylbenzylsulfonsäure Natriumsalz kann die Oberfläche des Trägermaterials gleichmäßig und kontrolliert belegt werden. Durch die tensidischen Eigenschaften des 4-Vinylbenzylsulfonsäure Natriumsalz kann die Oberfläche des Trägermaterials gleichmäßig und kontrolliert belegt werden. Nach Ende der Reaktion sind die Funktionen fixiert. Dabei finden sich, im Gegensatz zu den harten Reaktionsbedingungen der konventionellen Sulfonierung, die anionischen Funktionen hauptsächlich auf der Kugeloberfläche oder in den Makroporen. Meso- und Mikroporen sollten von der Reaktion ausgeschlossen sein, da das ionische Monomer nicht in das hydrophile Innere des Trägermaterials unter diesen Reaktionsbedingungen eindringen kann[209]. Dies in Abbildung 10.6 verdeutlicht.

10.1.5 Synthese und Charakterisierung

Zur Untersuchung des Einflusses der Kationenkapazität auf pellikulare Latexanionenaustauscher wurden Materialien hergestellt, deren Kapazität von 2,5 bis 221 $\mu\text{equiv g}^{-1}$ lag. Durch Verringerung der Kapazität sollten sich die anionischen Funktion immer weiter auf der Oberfläche distanzieren. Die Synthesen wurden so gewählt, dass die erhaltenen Kapazitäten über drei Größenordnungen lagen, wobei die höchste erzielte Kapazität noch eine Größenordnung unterhalb der des konventionellen Trägermaterials liegt. Mit diesem Verfahren ist es auch nicht möglich, solch hohe Funktionalisierungen zu erreichen, zumal die Poren nicht vollständig genutzt werden und die Reaktion nur an Doppelbindungen des aromatischen Gerüsts erfolgen kann und nicht, wie bei der konventionellen Synthese, an den Aromaten des Gerüsts. In Tabelle 10.1 auf der nächsten Seite sind die eingesetzten Chemikalien und resultierenden Kationenaustauschkapazitäten aufgeführt. Die Reaktion verläuft schematisch nach dem in Abbildung 10.7 auf der nächsten Seite gezeigten Reaktionsschema. Nach der titrimetrischen Bestimmung der Kationenaustauschkapazität kann man erkennen, dass die Abhängigkeit zwischen eingesetzter Menge 4-Vinylbenzylsulfonsäure Natriumsalz linear innerhalb der untersuchten Grenzen verläuft.

Tabelle 10.1: Einwaagen und Ergebnisse der Kapazitätsbestimmung von gepfropften Kationenaustauschern.

* Reaktionen erfolgten im zylindrischem Reaktor, ‡ abweichende Syntheseriehe.

ident _{Synthese}	4-Vinyl-benzolsulfon- säure Natriumsalz / mg	KPS / mg	Kationenaustausch- kapazität / μequivg^{-1}	relativer Fehler / %
A2T1	1500	1500	210	
A2T3	1000	1000	128, 125, 122, 130	3,5
A2T7	600	600	67	
A2T5	300	300	35	
A2T10*	1100	1100	221	
A2T8*	800	800	165	
A2T4*	500	500	101, 98, 104, 103	2,6
A2T2*	150	150	19	
A2T11‡	60	600	34	
A2T9‡	6.6	66	2,5	

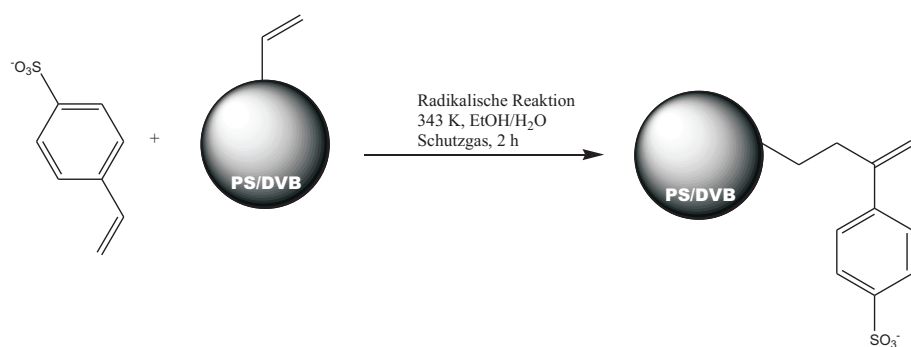


Abbildung 10.7: Reaktion der Pfropfpolymerisation von 4-Vinylbenzylsulfonsäure Natriumsalz mit dem PS/DVB-Copolymer.

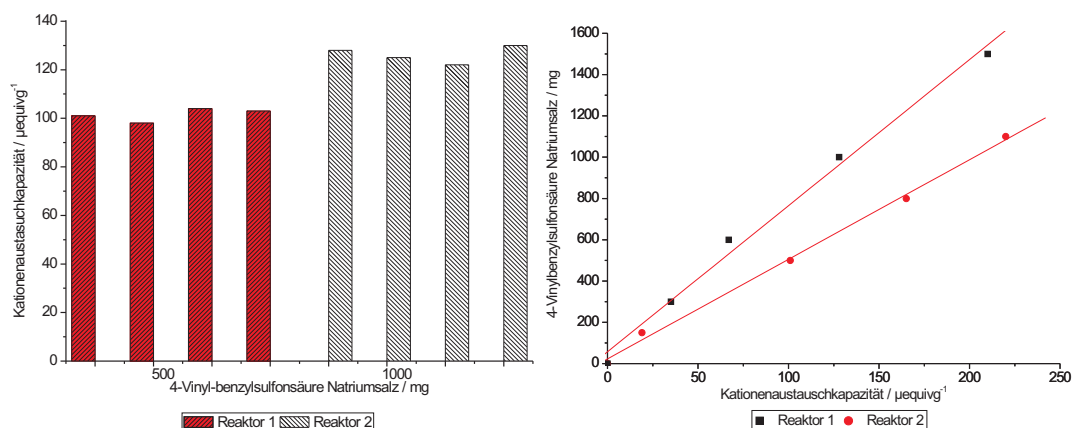


Abbildung 10.8: Abhängigkeit des Umsetzungsgrads der Pfropfpolymerisation von 4-Vinylbenzylsulfonsäure Natriumsalz mit dem PS/DVB-Copolymer.

Diese Beziehung gilt aber nur für den jeweilig verwendeten Reaktor. Die Synthese verläuft nach einem radikalischen Mechanismus. Dadurch ist die Reaktion stark von der Radikalkonzentration in Lösung abhängig. Diese wiederum ist nicht nur von der Reaktionstemperatur und eingesetzten Radikalstartermenge abhängig, sondern auch vom Schutzgas oberhalb der kontinuierlichen Phase. Da Sauerstoff ein Radikalfänger ist, muss darauf geachtet werden, dass dieser nicht in die kontinuierliche Phase eindringt. Da die verwendeten Reaktoren unterschiedlicher Geometrie und Aufbaus sind, kann es hier zu Abweichungen kommen. Die Abhängigkeit ist in Abbildung 10.8 gezeigt. Die unterschiedlichen erhaltenen Kapazitäten stellen allerdings kein Problem dar, da die Reaktionskontrolle sofort nach der Reaktion erfolgen kann. Die Kapazitätsbestimmung gibt Auskunft über den Umsetzungsgrad der Reaktion. Da die Abhängigkeit der eingesetzten Menge Reagenzien zur erhaltenen Kapazität linear ist und das Verhältnis bekannt ist, werden die gewünschten Kapazitäten erhalten. Zusätzlich zur Charakterisierung des Trägermaterials durch Kapazitätsbestimmung wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen durchgeführt. Bei dieser Reaktion ist das Kettenwachstum unterdrückt, dennoch kann es bei hohen Konzentrationen zu einer Kettenfortführung kommen. Denkbar wären dann allerdings auch Quervernetzungen zwischen den einzelnen Trägermaterialpartikeln. Die Kettenfortpflanzung würde durch eine Zunahme des Radius ab einer gewissen Größenordnung sichtbar werden, wobei die Quervernetzung einzelner Partikel sich durch größere Agglomerate zeigen müssten. In Abbildung 10.9 auf der nächsten Seite ist beispielhaft das Trägermaterial A2T4 gezeigt. Das Grundpolymer P050111CmH und das daraus synthetisierte Trägermaterial A2T4 mit 101 $\mu\text{equiv g}^{-1}$ besitzen nicht nur die selbe Größe, sondern auch identische Morphologien. Man erkennt die Beschichtung auf Grund der molekularen Dimensionen nicht. Das Trägermaterial besitzt keine Quervernetzung zwischen einzelnen Partikeln. Es sind keinerlei Unterschiede bei diesen Vergrößerungen sichtbar. Das Trägermaterial ist unimodal und ist damit für die weitere Umsetzung zum pellikularen Austauscher geeignet.

10.1.6 Chromatographische Eigenschaften

Zur Untersuchung der chromatographischen Eigenschaften wurden zwei Synthesereihen durchgeführt. Zum Vergleich zweier unterschiedlicher Konzepte wurden zwei pellikulare Anionenaustauscher synthetisiert, die über identische makroskopische Merkmale verfügen. In einer zweiten Synthesereihe wurde die Abhängigkeit verschiedener Kationenaustauschkapazitäten auf die chromatographischen Eigenschaften des Anionenaustauschers untersucht.

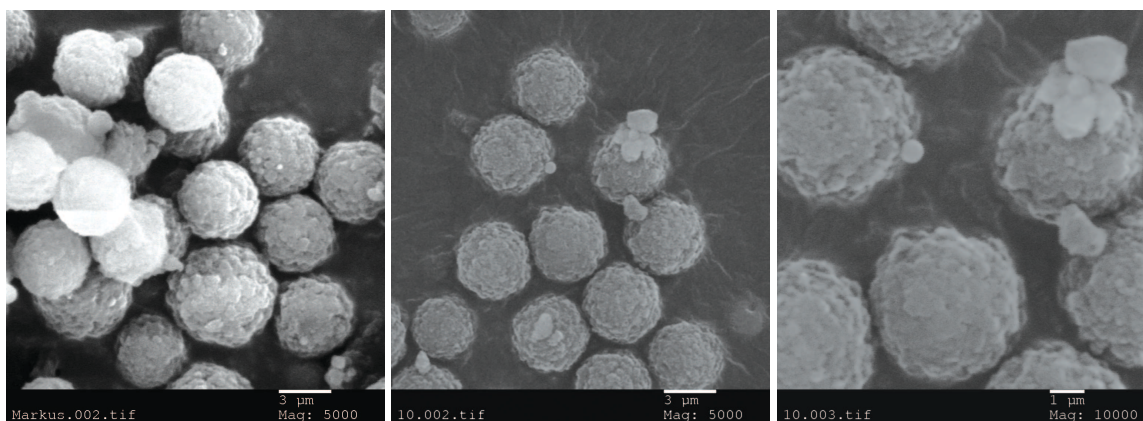


Abbildung 10.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Trägermaterials P050111CmH zur Synthese von A2T4. Links: PS/DVB-Copolymer vor der Funktionalisierung mit 4-Vinylbenzylsulfonsäure Natrium bei 5000-facher Vergrößerung. Mitte und Rechts: Funktionalisiertes Trägermaterial mit $101 \mu\text{equiv g}^{-1}$ bei 5000- und 10000-facher Vergrößerung.

Direkter Vergleich konventioneller Sulfonierung und EVOIII-Sulfonierung

Ein direkter Vergleich zweier Anionenaustauscher ist nicht möglich. Die Abhängigkeit von Retentionsverhalten, Trennleistungen, makroskopischer und mikroskopischer Kapazität ist unter zwei verschiedenen Säulentypen nicht geklärt und somit sind diese Untersuchungen nicht durchführbar. Allerdings sind Untersuchungen innerhalb sehr enger Grenzen unter Berücksichtigung aller Parameter möglich. Der Vergleich zwischen konventioneller Sulfonierung und EVOIII-Sulfonierung ist allerdings erlaubt, sofern anschließende Umsetzungen analog oder angepasst durchgeführt worden sind. Dies ist erlaubt, da das Trägermaterial nicht an dem Anionenaustauschprozess teilnimmt. Unter Berücksichtigung dieser Annahme wurden zwei identische Anionenaustauscher hergestellt, deren Synthese und Konfektionierung identisch durchgeführt worden sind. So sollten zwei identische Anionenaustauscher erhalten werden, deren makroskopische Eigenschaften identisch sind. Bei identischer Kapazität sollten die Anionenaustauscher identische Retentionszeiten sowie identische Selektivitäten zeigen, da das Trägermaterial nicht an dem chromatographischen Prozess teilnimmt.

Als Trägermaterial für die konventionelle pelliculare Phase kam das Grundmaterial P040524DpcS zum Einsatz. Dieses verfügt über eine Kationenaustauschkapazität von $2000 \mu\text{equiv g}^{-1}$. Als EVOIII-sulfoniertes Trägermaterial wurde A2T11 mit einer Kationenaustauschkapazität von $34 \mu\text{equiv g}^{-1}$ verwendet. Die Kationenaustauschkapazität wurde jeweils dreimal durchgeführt, um die Kapazität zu kontrollieren. Als Funktionalisierungspartikel kam Latexcharge DR60ALDMEA zum Einsatz. Es handelt sich hierbei um einen Latexpartikel mit 3,5% Quervernetzungsgrad, der mit DMEA funktionalisiert wurde. Die Größe des aminierten Latexpartikels betrug 188 nm. Die Synthese des Latexpartikels ist in Kapitel 12.9.1 auf Seite 343 beschrieben. Die Daten der Synthese und Konfektionierung der Säulen DR60ALDMEA und DR60DDR60ALDMEA sind in Tabelle 10.2 auf der nächsten Seite dargestellt. Die so erhaltenen Säulen zum Einsatz in der Ionenchromatographie besitzen identische Kapazitäten. Somit ist ein Vergleich der chromatographischen Daten erlaubt. Beispielchromatogramme der beiden Anionenaustauscher sind in Abbildung 10.10 auf der nächsten Seite gezeigt. Das Chromatogramm des konventionell sulfoniertem Grundmaterials zeigt die erwartete Selektivität und Trennleistung für einen Latexpartikel mit DMEA als Funktionalisierung. Die Retentionszeit des Sulfats 10,8 Minuten korreliert mit einer Kapazität von $38 \mu\text{equiv}$. Typischerweise zeigt der Analyt Fluorid keine Selektivität zum Totvolumen. Des Weiteren eluieren Bromid und Nitrat mit einer Signalasymmetrie von 4 bis 6. Durch die Funktionalisierung mit Dimethylethanolamin (DMEA) ist die Retentionsreihenfolge $\text{PO}_4^{3-} < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$, wobei Bromid und Nitrat, bedingt durch deren Asymmetrie fast nicht mehr Basislinien getrennt eluieren. Dennoch treten diese beiden Anionen typischerweise mit geringem Retentionszeitunterschied auf. Durch die unpolare Funktionalisierung der Austauschergruppe retardiert das Phosphat vor der Gruppe Bromid/Nitrat,

Tabelle 10.2: Daten der Synthese und Konfektionierung der Anionenaustauscher DR60ALDMEA und DR60DDR60ALDMEA.

<i>ident</i> _{Anionenaustauscher}	DR60ALDMEA	DR60DDR60ALDMEA
Sulfonierung	konventionell	EVOIII-Methode
Trägermaterial	P040524DpcS	A2T11
Menge / g	1,50	1,50
Zugabe Latexemulsion / g	10	10
Packeluent	7,5 mmol L ⁻¹ Na ₂ CO ₃	7,5 mmol L ⁻¹ Na ₂ CO ₃
Packdruck / bar	320	320
Packvolumen / ml	150	150
Entspannungszeitraum / min	30	30
Einlaufeluent	7,5 mmol L ⁻¹ Na ₂ CO ₃	7,5 mmol L ⁻¹ Na ₂ CO ₃
Einlaufzeit / min	120	120
Kapazität _{Säule} / μ equiv	38,2	38,2

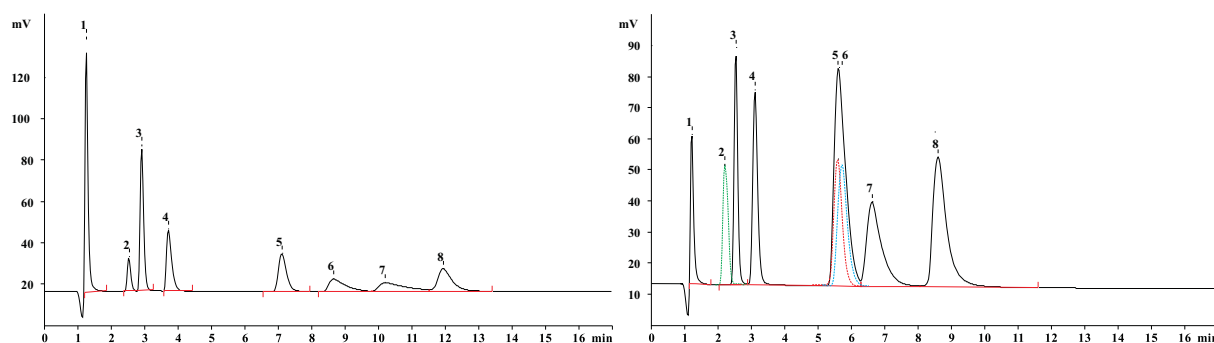


Abbildung 10.10: Chromatogramme der Trennung von acht Analyten auf den Anionenaustauschern DR60ALDMEA (links) und DR60DDR60ALDMEA (rechts). 1 - Fluorid, 2 - Bromat, 3 - Chlorid, 4 - Nitrit, 5 - Phosphat, 6 - Bromid, 7 - Nitrat, 8 - Sulfat. Analytkonzentration jeweils unterschiedlich, teilweise Anionen durch Einzelmessungen der Standards bestimmt (durch gestrichelte Linie dargestellt).

Tabelle 10.3: Trennleistungsdaten mit konventionellem (oben) und gepfropftem (unten) Trägermaterial pel-
likularer Anionenaustauscher im Vergleich, Funktionalisierung des Latexpartikel DMEA,
Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säu-
lendimension: 100x4 mm, Kapazität: 38,2 μ equiv.

DR60ALDMEA	F ⁻	BrO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	0,11	1,37	1,74	2,55	5,96	7,50	8,98	10,75
Trennleistung / TP m ⁻¹	9618	28253	36495	24376	39223	10605	6087	37985
Asymmetrie A _S	2,10	1,60	1,62	2,34	1,66	4,08	5,38	2,28
Retentionsfaktor k'	0,09	1,08	1,37	2,01	4,69	5,91	7,07	8,46
Selektivitätskoeffizient	12,45	1,27	1,47	2,34	1,26	1,20	1,20	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$								

DR60DDR60ALDMEA	F ⁻	BrO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	0,13	1,14	1,23	1,76	4,33	4,42	5,25	7,24
Trennleistung / TP m ⁻¹	12043	10918	25442	21220	22838	17555	18502	17055
Asymmetrie A _S	2,01	2,41	1,29	1,38	1,44	1,52	1,78	2,46
Retentionsfaktor k'	0,10	0,90	0,97	1,39	3,41	3,48	4,13	5,70
Selektivitätskoeffizient	8,77	1,08	1,43	2,46	1,02	1,19	1,38	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$								

während das Sulfat kurz darauf als letztes eluiert.

Das Chromatogramm von DR60DDR60ALDMEA, das durch die EVOIII-Methode sulfoniert wurde, sollte ein identisches Chromatogramm zeigen. Allerdings lassen sich hier erhebliche Unterschiede, vor allem in der Selektivität, zeigen. Fluorid ist auch bei diesem Säulentyp nicht vom Totvolumen getrennt. Die Gesamtretention entspricht ebenfalls nicht der erwarteten Kapazität von 38 μ equiv. Die Retentionszeit von Sulfat ist 30% geringer als bei der konventionellen Säule für die gemessene Anionenaustauschkapazität. Betrachtet man die Selektivität, so fällt auf, dass die Gruppe Bromid/Nitrat die Selektivität gegenüber der Gruppe Phosphat/Sulfat verändert. Der Selektivitätskoeffizient für Phosphat/Bromid wird kleiner, bleibt für Bromid/Nitrat identisch und vergrößert sich für Nitrat/Sulfat. Die Werte für die Selektivitätskoeffizienten sind in Tabelle 10.3 angegeben.

Durch die Verschiebung der beiden Gruppen zueinander kann mit dieser Selektivität keine Basislinientrennung der polarisierbaren und multivalenten Anionen mehr erreicht werden. Zur Vergleichbarkeit der beiden Säulentypen konnte aber durch Messung der Einzelstandards die Selektivität verglichen werden. Vergleicht man beide Säulentypen, so wird trotz gleicher Anionenaustauschkapazität und gleicher Funktionalisierung nicht nur eine unterschiedliche Selektivität, sondern auch ein Verlust an Retentionsleistung gefunden. Dabei ist der einzige Unterschied zwischen den untersuchten Säulentypen das Trägermaterial, dass in theoretischen Betrachtungen des Anionenaustauschprozesses einer pellikularen Phase nicht an der Trennung von Anionen teilnehmen sollte.

Eine Gegenüberstellung ausgewählter chromatographischer Daten ist in Abbildung 10.11 auf der nächsten Seite dargestellt. In dieser Abbildung werden die Signalasymmetrien und Trennleistungen der einzelnen Analyten miteinander verglichen. Man erkennt bei den Asymmetrien für das konventionelle Trägermaterial die schlechten Symmetrien für Bromid und Nitrat. Diese werden in der Literatur darauf zurückgeführt, dass für die Analyten mit hohen Asymmetrien zusätzliche sekundäre Wechselwirkungen vorliegen. Im Falle der leicht polarisierbaren Anionen sind dies die π - π -Wechselwirkungen, die wie oben erwähnt, nur in Verbindung mit elektrostatischer Wechselwirkung auftreten. Demnach sollten diese Asymmetrien eine Eigenschaft des verwendeten Latexpartikels sein, da nur dieser die zur elektrostatischen Wechselwirkung benötigten Funktionen trägt. Das Trägermaterial ist zwar auch hydrophil, aber anionisch. Die Asymmetrien der Analyten auf dem EVOIII-sulfoniertem Material liegen alle im Bereich von 1 bis 2. Bromid und Nitrat zeigen keinerlei erhöhte Asymmetrien durch den Anionenaustauscher, auf dem der gleiche Latexpartikel auf der Oberfläche fixiert ist. Die erhaltenen Daten können die Theorie von π - π - in Verbindung mit elektrostatischen Wechselwirkungen nicht bestätigen[32]. Ei-

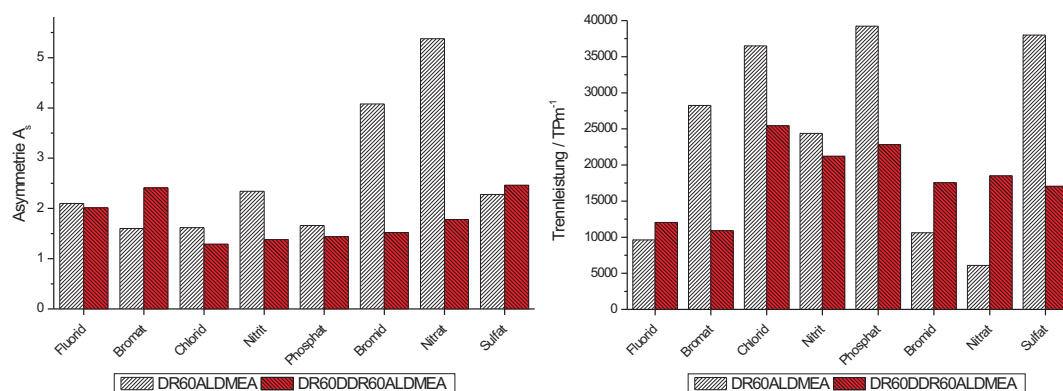


Abbildung 10.11: Vergleich chromatographischer Ergebnisse der Trennungen auf den Anionenaustauschern DR60ALDMEA und DR60DDR60ALDMA. Links: Signalasymmetrie A_s . Rechts: Trennleistung / TPm^{-1} .

ne Erklärung soll in Kapitel 10.1.6 auf der nächsten Seite gegeben werden. Der erhaltene Anionenaustauscher zeigt somit sehr gute Symmetrien für alle analysierten Anionen.

Die Trennleistung eines pellicularen aber auch eines oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauscher ist stark von dessen Konfektionierung abhängig. Es hat sich gezeigt, dass man zwar aus den erhaltenen Daten der Trennleistungen mehrerer chromatographischer Säulen einen generellen Trend bestimmen kann, dennoch dies kein Maß der Qualität ist, da die Schwankungen gerade bei Kleinserien durchaus mehr als 50% betragen können. Dennoch kann man erkennen, dass der konventionelle Anionenaustauscher bei den Anionen Chlorid, Phosphat und Sulfat sehr hohe Trennleistungen aufweist. Allerdings zeigt dieser gerade für die polarisierbaren Anionen, wie Bromid und Nitrat, Einbrüche in der Trennleistung. Der EVOIII-sulfonierte Anionenaustauscher hingegen zeigt durchschnittliche Trennleistungen aller Analyten mit geringen Abweichungen. Die durchschnittliche Trennleistung liegt höher als bei ersterem.

Milde konventionelle Sulfonierung

In der Literatur sind Methoden beschrieben, Sulfonierungen durch Schwefelsäure zu steuern[207]. Da die Anwendung des Verfahrens zur Herstellung von Anionenaustauschern unbekannt ist, wurde das dort beschriebene Verfahren auf die Tauglichkeit der Herstellung sulfonierter Trägermaterialien überprüft. Die Herstellung erfolgte nach der Synthese, die in Kapitel 12.7.1 auf Seite 340 beschrieben ist. Durch dreimalige Kapazitätsbestimmung ergibt sich für dieses Material eine Kationenaustauschkapazität von $592 \mu\text{equivg}^{-1}$. Die Belegung und Konfektion erfolgte analog der Standardvorschrift mit dem Latex L100105DEMA. Bedingt durch die Reaktionsführung kann das so erhaltene Material nicht gleichmäßig an der Oberfläche sulfoniert sein. Dies macht deutlich, dass eine vollständige Sulfonierung durch konzentrierte Schwefelsäure schon alleine deswegen notwendig ist, damit keine Inhomogenitäten auftreten können. Sind solche vorhanden, so wird es dem Trägermaterial nicht möglich sein, eine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Latexpartikeln zu bilden.

Die chromatographischen Kenndaten der Säule BP010PSDVBSO sind in Tabelle 10.4 auf der nächsten Seite dargestellt. Man erkennt deutlich, dass dieses Verfahren ungeeignet zur Synthese von Anionenaustauschern zum Einsatz in Ionenchromatographie ist. Das Verfahren scheint das Trägermaterial inhomogen zu sulfonieren, so dass eine gleichmäßige Belegung mit Latexpartikeln nicht gewährleistet werden kann. Dafür spricht auch die hohe Kapazität im Vergleich zu den erhaltenen Retentionszeiten. Die Kapazität wäre bei homogener Verteilung ausreichend hoch gewesen, um die Oberfläche des Trägermaterials mit Latexpartikeln gleichmäßig zu belegen, allerdings ist dies nicht der Fall.

Tabelle 10.4: Trennleistungsdaten der Standardanionen auf der Säule BP010PSDVBSO, Funktionalisierung des Latexpartikel DEMA, Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 7,5 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm.

DR60ALDMEA	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _R / min	1,32	1,99	2,37	4,32	4,75	5,81	6,99
Trennleistung / TP m ⁻¹	857	2210	892	11788	3458	5131	5353
Asymmetrie A _S	2,74	0,81	6,82	0,48	2,29	1,50	1,32
Retentionsfaktor k'	0,23	0,90	1,28	3,23	3,66	4,72	5,90
Selektivitätskoeffizient	3,91	1,42	2,52	1,13	1,29	1,25	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$							

Um eine homogen funktionalisierte Oberfläche zu erhalten, muss das Verfahren der Sulfonierung mit Schwefelsäure so gewählt werden, dass es vollständig verläuft. Somit ist man in der erhaltenen Kapazität auf eine vollständige Sulfonierung festgelegt. Durch eine Sulfonierung kann die Kationenaustauschkapazität nicht gesteuert werden.

Elektrostatische Bindungseigenschaften eines pellikularen Anionenaustauschers

Ein pellikularer Anionenaustauscher besteht im Falle einer elektrostatischen Fixierung immer aus einem positiv geladenen Latexpartikel und einem entgegengesetzt geladenen Trägermaterial. Da ein Latexpartikel eine hohe Ladungsdichte und eine hohe Kapazität kationischer Ladungen besitzt, kann dieser auf anionischem Trägermaterial irreversibel fixiert werden. Dazu werden, wie in Kapitel 10.1.3 auf Seite 259 bereits erläutert, mehr als eine elektrostatische Bindung benötigt, da ansonsten durch eine Verdrängungsreaktion der Latexpartikel ähnlich einem Analyten von der Säule eluiert werden würde. Bisher war es allerdings nicht möglich, über die üblichen Methoden die Konzentration der auf der Oberfläche des Trägermaterials befindlichen anionischen Gruppen zu steuern. Daher wurden alle pellikularen Phasen mit vollständig sulfoniertem, im Falle von Sulfonsäuregruppen, Trägermaterial hergestellt. Dies hat die Auswirkung, dass die so hergestellten pellikularen Anionenaustauscher Mischbettaustauscher sind. Diese enthalten sowohl kationische Gruppen zum Anionenaustausch, als auch anionische Gruppen zum Kationenaustausch. Dennoch sind diese Phasen nicht zur simultanen Analyse von Anionen und Kationen geeignet, da die Selektivität der Sulfonsäuregruppe in Bezug auf die Trennung von Kationen schlecht ist. Die nicht zur elektrostatischen Wechselwirkung benötigten anionischen Gruppen werden demnach nicht benötigt.

Durch Veränderung der Konzentration der Sulfonsäuregruppen auf der Oberfläche eines Trägermaterials kann die Kationenaustauschkapazität eingestellt werden. Dies ist in Abbildung 10.12 auf der nächsten Seite verdeutlicht. In der Abbildung 10.12 soll links oben die elektrostatische Eigenschaft eines konventionellen pellikularen Anionenaustauschers verdeutlicht sein. Das Trägermaterial besitzt eine hohe Funktionalisierungsdichte anionischer Gruppen auf der Oberfläche. Hierbei werden die anionischen Funktionen nicht betrachtet, die in Poren unerreichbar zur Fixierung von Latexpartikeln sind. Am Latexpartikel, andeutungsweise mit vier positiven Ladungen versehen, sind die dem Trägermaterial abgewandten zwei kationischen Ladung für den Anionenaustausch in Benutzung, während die zwei dem Trägermaterial zugewandten Gruppen für den Anionenaustausch nicht zur Verfügung stehen, da sie für die Fixierung verwendet werden. Die negativen Ladungen des Trägermaterials stehen dabei für den Kationenaustausch zur Verfügung. In diesem idealisiertem Falle verbleiben vier Kationen- und vier Anionenaustauscherplätze. Dies entspricht dem Fall der konventionellen pellikularen Anionenaustauscher. In Abbildung 10.13 auf der nächsten Seite befindet sich dieser Fall im rechtem Bereich des Mischbetts. Reduziert man sukzessive die Kationenaustauschkapazität so erhält man für pellikulare Anionenaustauscher über einen weiten Bereich keinerlei Änderung der Anionenaustauschkapazität. Solange die Latexpartikel ausreichend elektrostatische Bindung erhalten und somit das Austauschvolumen unverändert bleibt, bleibt die Kapazität erhalten. Durch den sukzessiven Abbau der Kationenaustauschkapazität sinkt allerdings

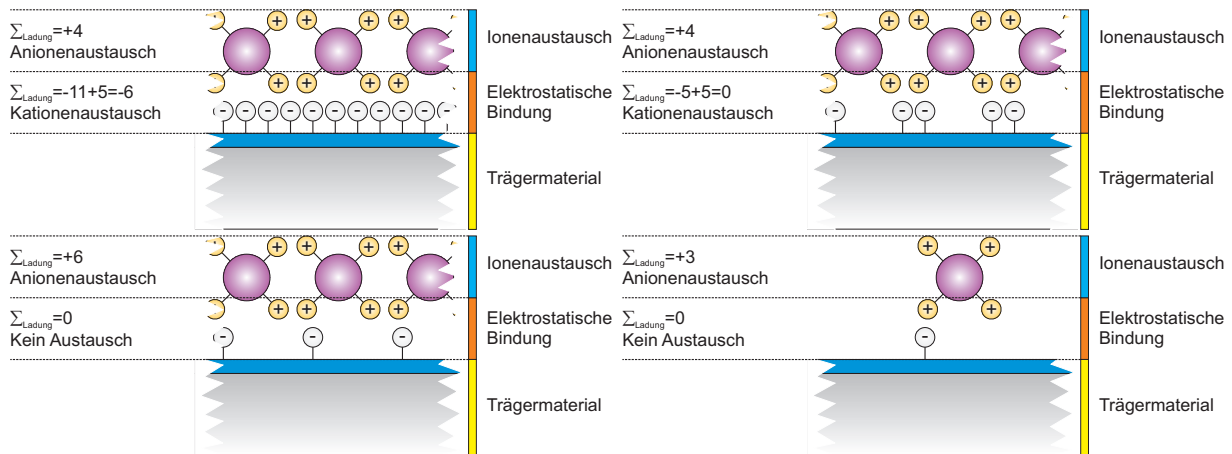


Abbildung 10.12: Elektrostatische Eigenschaften des pellicular aufgebauten Anionenaustauschers bei Verringerung der anionischen Funktionalisierungsdichte des Trägermaterials.

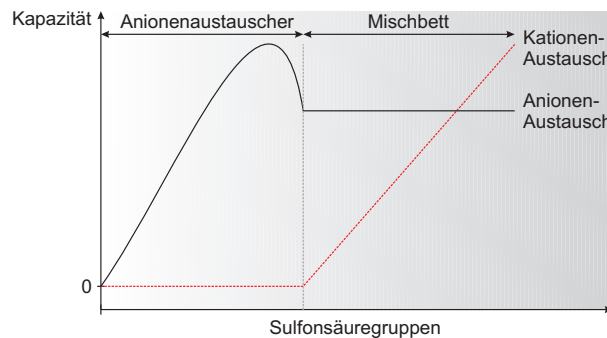


Abbildung 10.13: Theoretische Abhängigkeit der erhaltenen Anionenaustauschkapazität von der Funktionalisierungsdichte des Trägermaterials.

die Fähigkeit des Trägermaterials zum Kationenaustausch. Im Falle, dass alle negativen Ladungen zur elektrostatischen Bindung benötigt werden, erhält man einen reinen Anionenaustauscher. Während dieses Prozesses gewinnt der Anionenaustauscher geringfügig an Kapazität. Dieser Effekt ist bei Latexpartikeln nicht so ausgeprägt, wie bei Phasen auf Basis von Ionen. Dies wird dadurch erreicht, dass die Funktionen des Latexpartikels, die zwar die Orientierung zur elektrostatischen Bindung, aber nicht die benötigte anionische Funktion zur Wechselwirkung besitzen, für den Anionenaustauschprozess zur Verfügung stehen. Für einen Latexpartikel ist dieser Anteil sehr gering. Dies ist darin begründet, dass ein Latexpartikel nur mit einem kleinen Teil der Oberfläche mit dem Trägermaterial wechselwirkt, aber für den Anionenaustausch der Rest der Oberfläche inklusive des Volumens des Partikels vorhanden ist. Wird die Konzentration der anionischen Gruppen weiter reduziert, verliert der Latexpartikel die Fähigkeit der irreversiblen Fixierung und wird von der Säule eluiert.

Hieraus ergibt sich eine Erklärungsmöglichkeit für die nicht vorhandene Asymmetrie von Bromid und Nitrat im Falle der EVOIII-funktionalisierten pellicularen Anionenaustauscher. Tailingeffekte können durch drei Effekte hervorgerufen werden. Ein Effekt ist das Überladen der Säule durch zu hohe Konzentrationen an Analyt oder Matrix in der injizierten Probe. Dieser Effekt ist bekannt und wird durch Verdünnung der Probe vermieden. Ein zweiter Effekt sind die sekundären Wechselwirkungen. Ein Analyt tritt dabei mit dem Anionenaustauscher nicht nur durch elektrostatische Bindung in Wechselwirkung, sondern wird auch über eine zweite retardiert. Dieser Fall kann allerdings bei diesem Typ nicht vorhanden sein, da die Funktionalisierung des Latexpartikels identisch ist. Zusätzlich wird dieser Analyt nicht mit der stationären Phase, weder mit dem konventionell- noch mit dem EVOIII-funktionalisierten Trägermaterial, wechselwirken. Ein dritter, bekannter Effekt ist jener, der

beobachtet wird, sofern chemisch nicht einheitliche Anionenaustauschprozesse stattfinden. Diesen Fall beobachtet man bei gepfropften Anionenaustauschern. Diese zeigen Signale für Analyten, die nicht ideal gaußförmig sind, sondern ein leichtes Tailing und Fronting unterhalb der 4σ -Grenze aufweisen. Das Fronting ist für diesen Fall nicht maßgeblich, da dieser in der Porenstruktur eines Materials begründet ist. Hervorgerufen wird dieser Effekt durch eine Eigenart der gepfropften funktionellen Kette. Die kationischen Funktionen dieser Kette sind innerhalb der Kette chemisch identisch. Allein die Äußeren können nicht die chemische Umgebung der Inneren besitzen. Das nicht gebundene terminale Ende hat in der Nachbarschaft genau eine kationische Funktion weniger als alle anderen; die Kettenfortsetzung ist nicht vorhanden. Das gebundene Ende erfährt denselben Effekt. Zwar wird die Kette weitergeführt als aromatisches Netzwerk, allerdings sind dort keinerlei kationische Funktionen erhalten. Je kürzer die Kette dieser gepfropften Funktionalisierungsketten ist, desto stärker tritt dieser Effekt auf und führt zu einem Tailing.

Im Falle des konventionellen pellikularen Austauschers ist die chemische Umgebung der funktionellen Gruppen an zwei Orten ebenfalls nicht identisch. Die eine betrifft die Funktionen der Oberfläche des Latexpartikels im Vergleich zu dessen Volumen. Zwischen diesen beiden Funktionen ist die chemische Umgebung nicht identisch. Dies kann allerdings nicht die Asymmetrieffekte erklären, da die Latexpartikel, wie oben erwähnt, identisch sind. Der zweite Ort, an dem die chemische Umgebung nicht identisch ist, betrifft die Stellen, an denen die elektrostatische Bindung stattfindet. Dort befinden sich funktionelle Gruppen, die nicht nur mit Analyt und Eluent in Konkurrenz stehen, sondern gleichzeitig auch mit den Sulfonsäuregruppen des Trägermaterials. Je näher an der Schnittfläche zwischen Latexpartikel und Trägermaterial ein Analyt mit einer Anionenaustauschfunktion wechselwirkt, desto größer wird dieser Einfluss. Der Effekt ist an dem Punkt am stärksten, wo die Senkrechte auf der Oberfläche mit dem Mittelpunkt des Latexpartikels schneidet. Da die EVOIII-sulfonylierten Partikel nur über sehr wenige Sulfonsäuregruppen auf der Oberfläche verfügen, wird dieser Effekt minimiert. Dies stimmt mit den Beobachtungen überein, dass die erhaltenen Signale nicht über eine ideale Gaussform verfügen, allerdings wesentlich symmetrischer sind, als die konventioneller pellikularer Anionenaustauscher.

Langzeitstabilität EVOIII-sulfonylierter pellikularer Anionenaustauscher

Die kationische Austauschkapazität wird benötigt, um die Latexpartikel irreversibel auf der Oberfläche zu binden. Da gegenwärtig keinerlei Möglichkeit bestand, diese synthetisch einzustellen, finden sich in der Literatur auch keinerlei Hinweise darauf, wie viel Kapazität nötig ist, um Latexpartikel irreversibel zu binden. Aus Gründen der Asymmetrie und der einfachen Oberflächenfunktionalisierung ist es aber von Vorteil, die Kationenaustauschkapazität gering zu halten.

Zur Beurteilung, ob die Latexpartikel irreversibel auf der Oberfläche eines Trägermaterials gebunden werden, ist es nötig einen Langzeitstabilitätstest durchzuführen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10.14 auf der nächsten Seite gezeigt. Die Untersuchung wurde durch wiederholte Injektion eines Standards durchgeführt, der die Standardanionen wie Fluorid, Bromat, Chlorid, Nitrit, Phosphat, Bromid, Nitrit und Sulfat enthielt. Um die Übersichtlichkeit bei gleicher Aussage zu gewährleisten, wurden nur die Retentionszeiten von Chlorid und Sulfat dargestellt. Um die Messbedingungen so konstant wie möglich zu halten, erfolgte die Messung durch das Ionenchromatographiesystem, das einen geregelten Säulenthmostaten enthält. Dadurch sind Schwankungen der Raumtemperatur, die sonst üblicherweise auftreten, vernachlässigbar. Man erkennt selbst nach 100 Injektion, dies entspricht etwa zwei Tagen, keinerlei Retentionverlust der untersuchten Anionen. Die benötigte Lebensdauer einer als langlebig geltenden Säule liegt zwischen 1000 und 1500 Injektionen. Allerdings wäre ein Retentionsverlust durch die Elution von Latexpartikel ein konstanter Vorgang und müsste daher schon nach 100–150 Injektionen sichtbar sein. Da dies nicht der Fall ist, kann angenommen werden, dass die EVOIII-funktionalisierten pellikularen Anionenaustauscher den Anforderungen der Langzeitstabilität genügen.

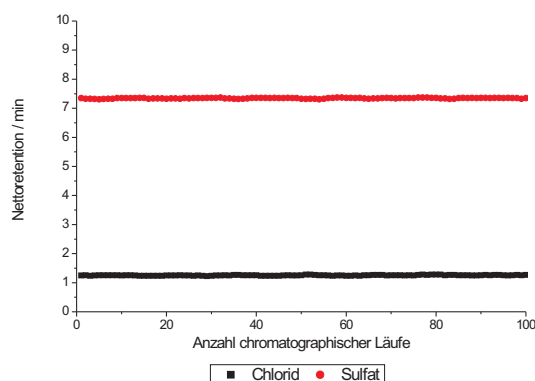


Abbildung 10.14: Untersuchung der Langzeitstabilität des EVOIII-sulfonylierten Anionenaustauschers DR60DDR60ALDMA. Untersuchte Analyten sind Chlorid und Sulfat. Ein Anionenchromatographischer Lauf entspricht einem 33 minütigen Zyklus, d.h. 30 Minuten Messzeit und 180 Sekunden zwischen den Messungen zur Rekonditionierung.

Tabelle 10.5: Daten der Belegung und Konfektionierung der Anionenaustauscher A2Tx. * Im Falle von A2T6 handelt es sich um konventionell sulfoniertes Trägermaterial P040524DpcS.

<i>ident</i> _{Anionenaustauscher}	A2Tx
Sulfonierung*	EVOIII-Methode
<i>ident</i> _{Latexemulsion}	DR60ALDEMA
Zugabe Latexemulsion / g	15
Packeluent	7,5 mmol L ⁻¹ Na ₂ CO ₃
Packdruck / bar	320
Packvolumen / ml	150
Entspannungszeitraum / min	30
Einlaufeluent	5,0 mmol L ⁻¹ Na ₂ CO ₃
Einlaufzeit / min	120

Einfluss unterschiedlicher Kationenaustauschkapazitäten auf pellikulare Anionenaustauscher

Zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Kationenkapazitäten pellikularer Anionenaustauscher wurden, ausgehend von dem Trägermaterial P050111CmH, unterschiedliche Kationenaustauschkapazitäten nach der Methode der EVOIII-Sulfonierung eingeführt. Anschließend an die Synthese erfolgte die Kapazitätsbestimmung. Um die Vergleichbarkeit der Materialien zu gewährleisten, wurden die Belegungen und Konfektionierung der pellikularen Anionenaustauscher identisch durchgeführt. In Tabelle 10.5 ist die Durchführung beschrieben. Die so erhaltenen Anionenaustauscher wurden unter identischen Bedingungen durch Ionenchromatographie untersucht. Als Eluent kam 5,0 mmol L⁻¹ Na₂CO₃ zum Einsatz. Die Konzentration des Eluenten wurde so gewählt, dass es zu keiner Koeleution der untersuchten Analyten kommt. Als Analyten wurden Fluorid, Bromid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Phosphat und Sulfat verwendet. Die Konzentration dieser betrug jeweils 10 mg L⁻¹, bei Fluorid 5 mg L⁻¹.

Trotz Variation der Kationenaustauschkapazität pellikularer Latexanionenaustauscher sollte die Belegung der Oberfläche des Trägermaterials vollständig sein, sofern genug Sulfonsäuregruppen zur Verfügung stehen, um die Latexpartikel irreversibel zu binden. Funktionen, sowohl die der Latexpartikel, als auch der des Trägermaterials, die zur elektrostatischen Bindung benötigt werden, stehen für einen Ionenaustausch nicht zur Verfügung. Durch Verringerung der Kationenaustauschkapazität werden demnach Anionenaustauscherfunktionen des Latexpartikels verfügbar, die bei vollständiger Sulfonierung des Trägermaterials blockiert sind. Daraus folgt, dass

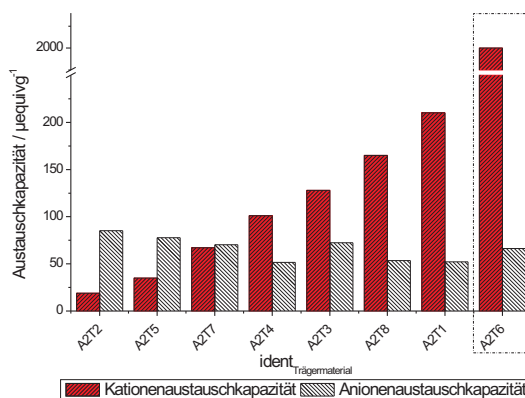


Abbildung 10.15: Abhängigkeit der Anionenaustauschkapazität von der Kationenaustauschkapazität verschiedener Trägermaterialien. Bei A2T6 handelt es sich um ein konventionell sulfoniertes Trägermaterial und dient als Referenz.

mit steigender Kationenaustauschkapazität die Anionenaustauschkapazität sinkt. In Abbildung 10.15 ist die Anionenaustauschkapazität in Abhängigkeit der Kationenaustauschkapazität dargestellt. Ersichtlich ist, dass zwar die Kationenaustauschkapazität stark zunimmt, allerdings die Anionenaustauschkapazität nur geringfügig sinkt. Bei pellicularen Anionenaustauschern ist nur eine geringe Abhängigkeit zu erwarten, da nicht alle funktionellen Gruppen dem oben beschriebenen Effekt unterliegen. Ein Latexpartikel besitzt eine dreidimensionale Ausdehnung. Dies impliziert, dass die zur elektrostatischen Bindung benötigten Funktionen nur im Bereich der Schnittfläche der beiden sphärischen Partikel liegen können. Diese ist allerdings durch das flexible Gerüst des Latexpartikels größer als bei starren Kugeln. Die Anionenaustauscherfunktionen für den chromatographischen Prozess befinden sich allerdings nicht nur auf der Oberfläche des Latexpartikels, sondern auch innerhalb dessen Volumens. So ist das Verhältnis zwischen den funktionellen Gruppen, die zur elektrostatischen Bindung benötigt werden, und den Funktionen, die am ionenchromatographischen Prozess teilnehmen, sehr klein. Demnach ist die Änderung der Anionenaustauschkapazität durch Erhöhung erstgenannter gering. Dennoch kommt es zu einer Verringerung der Anionenaustauschkapazität durch Erhöhung der Kationenaustauschkapazität. Bei A2T6 handelt es sich um ein konventionell sulfoniertes Material. Es besitzt die höchste Kationenaustauschkapazität. Es ist fraglich, ob dieses Trägermaterial die höchste Kapazität auf der Oberfläche im Vergleich der EVOIII-sulfonierten Materialien besitzt. Die Oberfläche eines Trägermaterials ist maßgeblich dafür verantwortlich, wie viel Sulfonsäuregruppen bei dem konventionell sulfoniertem Material eingeführt werden können. Die Oberfläche, die für einen Latexpartikel zur Verfügung steht, ist aber klein gegenüber der Oberfläche, die für eine Sulfonierung in Frage kommt. Das Trägermaterial besitzt eine um zwei Größenordnungen größere Oberfläche innerhalb der Poren, als die der Kugeloberfläche. Somit stehen weitaus weniger Ladungen auf der Oberfläche zur elektrostatischen Bindung zur Verfügung, als durch die Kapazitätsbestimmung ermittelt werden.

Als Funktionalisierung des Latexpartikels kam Diethanolmethylamin (DEMA) zum Einsatz. Es handelt sich hierbei um ein polares Amin. Die entstehende Austauscherfunktion ist somit hydrophil und stark hydratisiert. Dadurch werden divalente Anionen an diesen Latexpartikel stärker retardiert als leicht polarisierbare, wie Bromid und Nitrat. Die Retentionsreihenfolge für alle in diesem Kapitel untersuchten Anionen ist $\text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{SO}_4^{2-}$; die der monovalenten entspricht den für pelliculare Anionenaustauscher üblichen Retentionsverhalten. Im Gegensatz zu dem starken Verlust der Retention im Falle der leicht polarisierbaren Anionen, wie sie im Kapitel 10.1.6 auf Seite 265 für einen mit DMEA funktionalisierten Latexpartikel beobachtet wurde, tritt dieses Verhalten in dieser Syntheserieihe nicht in dem erwarteten Maße auf. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 10.16 auf der nächsten Seite gezeigt. Vergleicht man Retentionszeiten von Gruppen von Anionen, die sich gegeneinander verschieben, ist es sinnvoll die Selektivitätsfaktoren der sich gegeneinander verschiebenden Anionen zu untersuchen. Im Falle des alleinigen Verlusts der Retention von Bromid und Nitrat, die als Gruppe eluieren, wird der Selektivitätsfaktor von Bromid und Nitrat betrachtet. Ändern diese Anionen unterschiedlich zueinander das Retentionsverhalten, so sollte der Selektivitätsfaktor eine Änderung zeigen. Aus der Abbildung

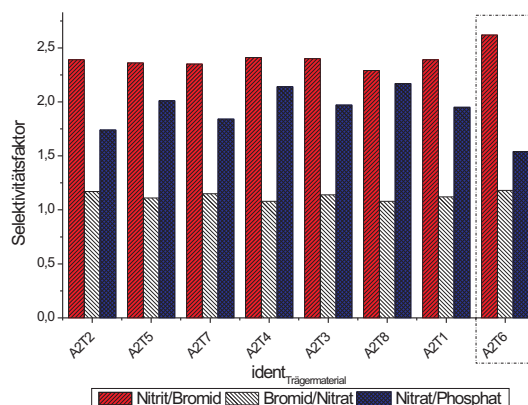


Abbildung 10.16: Vergleich der Selektivitäten der erhaltenen Trennung auf EVOIII-sulfonierten mit konventionell sulfonierten Anionenaustauschern. DEMA funktionalisierter Latexpartikel, Temperatur *Säule*: 303 K, Eluent: 5,0 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm.

ist zu erkennen, dass die Selektivität zwischen Bromid und Nitrat für alle untersuchten Anionenaustauscher identisch ist. Da die Trennleistung der EVOIII-sulfonierten Trägermaterialien durch eine geringere Asymmetrie höher ist, ist die Auflösung dieses Anionenpaares erhöht. Die Selektivitätsänderung dieser Gruppe gegenüber der verbleibenden Anionen kann durch eine Erhöhung des Selektivitätsfaktors von Nitrit und Bromid, sowie durch eine Verringerung des Selektivitätsfaktors von Nitrat und Phosphat erkannt werden. Demnach erhöht sich die Retention dieser Gruppe gegenüber den verbleibenden Anionen. Dies steht im klaren Widerspruch zu der Beobachtung, die für den Latexpartikel mit DMEA als Funktionalisierung beobachtet wurde. Ein hydrophilerer Latexpartikel führt auf den EVOIII-sulfonierten Materialien zu einer Erhöhung der Retentionsleistung von Bromid und Nitrat, während ein hydrophober Latexpartikel zu einer Verringerung führt.

Dennoch kann dieses Verhalten nicht durch π - π -Wechselwirkungen begründet werden. Durch sekundäre Wechselwirkungen entstehen Signalformen, die stark von der idealen Gaussform abweichend sind. Diese umfassen alle Arten von Wechselwirkungen, im Falle von chromatographischen Ionenaustauschern, die aus einem aromatischen Netzwerk aufgebaut sind, werden oft π - π -Wechselwirkungen zur Erklärung herangezogen. Um zu untersuchen, ob es sich in diesem Falle um π - π -Wechselwirkungen handelt, bieten sich zwei Methoden an. Zum einen die Untersuchung der Asymmetrien der in Frage kommenden Analyten, zum anderen die Untersuchung des Retentionsmodells, das Aufschlüsse darüber zulässt, welche Art von Wechselwirkung vorliegt.

Tabelle 10.6 auf der nächsten Seite zeigt die Signalasymmetrien für die untersuchten Analyten aller stationärer Phasen dieser Untersuchung. Die Asymmetrien aller durch EVOIII-sulfonierten Anionenaustauscher liegen im Bereich von 1–2. Die Ausnahmen davon innerhalb der EVOIII-sulfonierten Phasen sind für Bromid und Nitrat zu beobachten. Diese Analyten neigen auf den Materialien auch zu einem Tailingeffekt, allerdings in geringerem Maße als dies für pelliculare Anionenaustauscher auf Basis von konventionell sulfonierten Materialien der Fall ist. Somit ist die Selektivitätsverschiebung von Bromid und Nitrat hin zu höheren Retentionszeiten nicht auf π - π -Wechselwirkungen zurückzuführen. Wäre dies der Fall, würde eine erhöhte Asymmetrie für die polarisierbaren Anionen beobachtet werden. Vergleicht man die Asymmetrien der polarisierbaren Anionen, Bromid und Nitrat, so wird eine signifikante Erniedrigung der Asymmetrie auf diesen Materialien festgestellt. Im Falle eines monovalenten und eines divalenten Anions, stellvertretend für andere Anionenklassen, hier Bromat und Phosphat, erkennt man im direkten Vergleich keine Unterschiede der Asymmetrie. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 10.17 auf der nächsten Seite gezeigt. Durch Verringerung der Kationenaustauschkapazität lassen sich ideal gaußförmige Signalformen für Bromid und Nitrat erreichen. Im Falle des Trägermaterials A2T2 ist zu erkennen, dass die Asymmetrie von Bromid als auch von Nitrat gegen Eins streben. Dies ist bemerkenswert für einen pellicularen Anionenaustauscher. In der Literatur werden solche Symmetrien für pelliculare Anionenaustauscher nicht beschrieben. Eine Verbesserung wird lediglich dann erzielt, wenn mit erhöhten Temperaturen

Tabelle 10.6: Ermittelte Signalasymmetrien A_S für einige Anionen. Auflistung der untersuchten stationären Phasen mit unterschiedlicher Kationenaustauschkapazität. Bei A2T6 handelt es sich um ein vollständig durch Schwefelsäure sulfoniertes Trägermaterial und dient als Referenz.

ident _{Säule}	Kationenaustausch- kapazität / $\mu\text{equiv g}^{-1}$	F^-	BrO_3^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
A2T2	19	1,70	1,43	1,17	1,26	1,34	1,82	1,29	1,21
A2T5	35	1,77	1,49	1,47	1,71	2,22	2,42	1,37	1,37
A2T7	67	1,51	nb	1,31	1,39	1,76	2,26	1,70	1,32
A2T4	101	1,79	1,50	1,52	1,75	2,21	2,56	1,78	1,37
A2T3	128	1,75	1,53	1,47	1,69	1,89	2,84	1,76	1,54
A2T8	165	1,78	1,52	1,50	1,70	2,13	2,80	1,59	1,36
A2T1	210	1,77	1,49	1,44	1,66	1,96	3,14	1,47	1,14
A2T6	2000	1,79	1,54	1,51	1,90	4,23	5,31	1,73	1,41

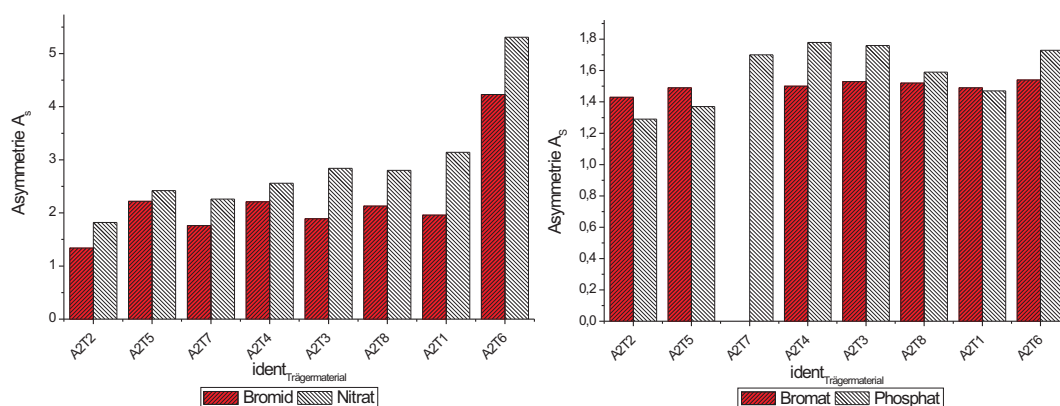


Abbildung 10.17: Vergleich der Signalasymmetrien ausgewählter Anionen auf EVOIII-sulfonierter und konventionell sulfonierten Anionenaustauschern. DEMA funktionalisierter Latexpartikel, Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 5,0 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm. Bei A2T6 handelt es sich um ein konventionell sulfoniertes Trägermaterial und dient als Referenz.

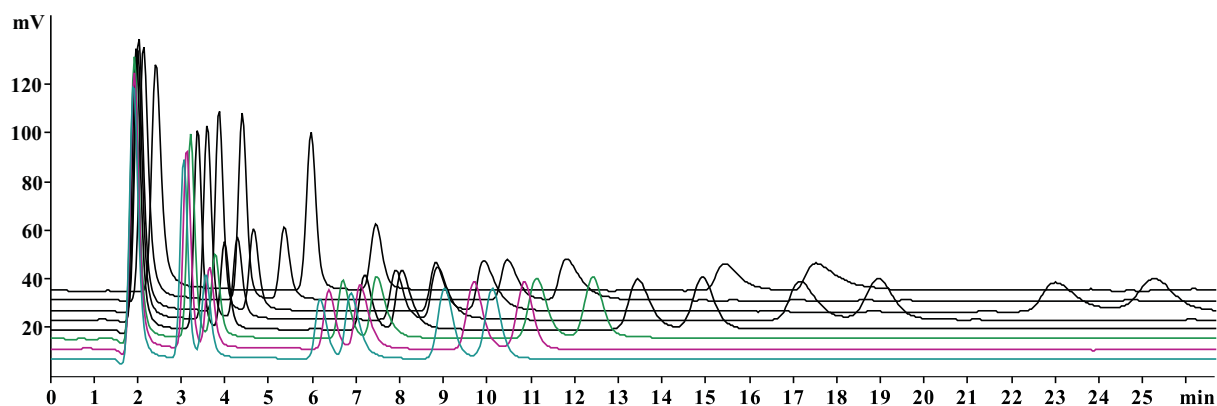


Abbildung 10.18: Chromatogramme des Anionenaustauschers A2T7 für Eluentkonzentrationen von 1,0 bis 7,5 mmol L⁻¹ Na₂CO₃. DEMA funktionalisierter Latexpartikel, Temperatur_{Säule}: 303 K, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm.

und Perchlorat als Eluentzusatz gearbeitet wird. Dennoch liegen auch dann die Asymmetrien im Bereich größer Zwei. Die Anionenaustauschersäule A2T2 stellt die erste Säule dar, die aus einem rein aromatischen Grundgerüst besteht und mit Natriumcarbonat als Eluent Asymmetrien kleiner zwei für polarisierbare Anionen zeigt. Aus der Abbildung wird zudem ersichtlich, dass für Bromid und Nitrat der konventionelle Anionenaustauscher etwa die doppelte Asymmetrie zeigt, was im Bereich der kommerziellen Anionenaustauscher liegt. Für monovalente Anionen, hier beispielhaft Bromat, wird kein signifikanter Unterschied in der Signalasymmetrie, weder in Abhängigkeit mit der Kationenaustauschkapazität, noch in Abhängigkeit des Sulfonierungsverfahrens, erkannt. Für divalente Anionen wie Phosphat wird die gleiche Abhängigkeit erhalten.

Untersuchung des Retentionsmodells für die untersuchten stationären Phasen

Das Retentionsmodell gibt Aufschluss über den vorliegenden Retentionsmechanismus. Durch doppeltlogarithmische Auftragung von k' gegen die Konzentration des Eluenten erhält man eine lineare Abhängigkeit für das jeweilige Anion. Die Steigung der Geraden ist ein Maß für dessen Ladung. Idealerweise ist die Steigung von divalenten Anionen doppelt so hoch, wie die der monovalenten Anionen. In diesem idealem Fall ist der Retentionsmechanismus durch elektrostatische Wechselwirkungen dominiert. Werden Abweichungen erhalten, so führen sekundäre Wechselwirkungen zu zusätzlichen Retentionsereignissen der Analyten auf der stationären Phase.

Zur Untersuchung dieses Zusammenhangs wurden je eine stationäre Phase EVOIII- und konventionell sulfonierter Methode bei unterschiedlichen Eluenten gemessen und die Retentionszeit der Analyten untersucht. Im Falle der nach EVOIII-Methode sulfonierter Anionenaustauscher war dies das Trägermaterial A2T7, als konventionelle Phase kam die Säule A2T6 zum Einsatz. Die Eluentkonzentration wurde nur innerhalb 1,0 bis 7,5 mmol L⁻¹ Na₂CO₃ variiert. Dies entspricht dem Bereich, der als Standardkonzentration für suppressierte Ionenchromatographie angesehen wird. Für jede Eluentkonzentration wird somit ein Chromatogramm erhalten, dies soll in Abbildung 10.18 gezeigt werden. Durch lineare Regression werden die Ausgleichsgeraden für jedes Anion erhalten. Diese sind in Tabelle 10.7 auf der nächsten Seite angegeben. Zusätzlich finden sich dort Daten aus einer vorangegangenen Untersuchung von *Holland*[116]. Die Daten wurden ebenfalls für einen pellicularen Anionenaustauscher aufgenommen und zur Untersuchung von auf der stationären Phase herrschenden Wechselwirkungen herangezogen. Aus den erhaltenen Steigungen der linearen Regression lassen sich die vorliegenden Ladungen im Falle einer rein elektrostatischen Wechselwirkung der Analyten ableiten. Die erhaltene Steigung gibt das Verhältnis zwischen Ladung des Analyten und der des Eluenten an. Somit werden für monovalente Analyten im Falle von Natriumcarbonat als Eluent Werte um 0,5 erwartet. Für divalente Anionen muss die Steigung eins betragen. Abweichungen von diesen Werten bedeuten, dass die vorliegende Wechselwirkung

Tabelle 10.7: Lineare Regression der doppeltlogarithmischen Auftragung von k' für Eluentkonzentrationen von 1,0 bis 7,5 mmol L⁻¹ Na₂CO₃. Oben: Sulfonierung nach EVOIII-Methode. Mitte: Konventionell sulfoniertes Trägermaterial. Unten: Konventionelle Säule L040303 aus[116].

<i>identsäule</i> : A2T7	Steigung	Achsenabschnitt	Standardabweichung
Fluorid	-0,295	-0,299	0,024
Chlorid	-0,508	0,594	0,009
Nitrit	-0,513	0,729	0,009
Bromid	-0,530	1,116	0,009
Nitrat	-0,531	1,178	0,009
Phosphat	-1,207	1,917	0,016
Sulfat	-1,179	1,949	0,018

<i>identsäule</i> : A2T6	Steigung	Achsenabschnitt	Standardabweichung
Fluorid	-0,198	-0,634	0,025
Chlorid	-0,407	0,400	0,010
Nitrit	-0,412	0,549	0,010
Bromid	-0,419	0,966	0,011
Nitrat	-0,418	1,039	0,011
Phosphat	-1,106	1,698	0,014
Sulfat	-1,051	1,746	0,013

<i>identsäule</i> : L040303	Steigung	Achsenabschnitt	Standardabweichung
Fluorid	-0,25	-0,73	-
Chlorid	-0,39	0,74	-
Nitrit	-0,38	0,91	-
Bromid	-0,39	1,41	-
Nitrat	-0,31	1,47	-
Phosphat	-1,02	1,86	-
Sulfat	-1,02	2,04	-

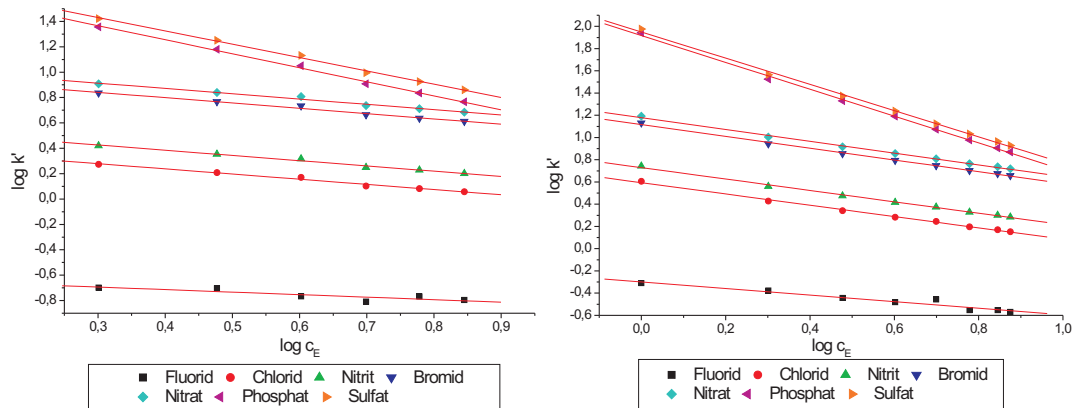


Abbildung 10.19: Graphische Auftragung des doppeltlogarithmischen Zusammenhangs von $\log k'$ und der Eluentkonzentration. Links: Konventionelle Sulfonierung. Rechts: EVOIII-Sulfonierung.

nicht alleine elektrostatischer Natur ist. Da nur die elektrostatischen Wechselwirkungen hauptsächlich von der Eluentkonzentration abhängig sind, ergeben sich für die Fälle zusätzlicher Wechselwirkungen niedrigere Geradensteigungen. Wirken die sekundären Wechselwirkungen auf alle beobachteten Anionen gleichwertig, so sind die Geradensteigungen der linearen Regression für alle Analyten geringer.

Ausnahme von der Theorie bildet hier das Fluorid. Auf pellicularen Anionenaustauschern wird dieses Anion so gering retardiert, dass es teilweise mit dem Totvolumen koeluiert. Daher ist die Bestimmung der Netto-retentionszeit mit einem so großem Fehler behaftet, dass dieses nicht zur Auswertung herangezogen werden darf.

In den Fällen, in denen einzelne Analyten Abweichungen von der idealen Geradensteigung der linearen Regression zeigen, besitzen nur diese Anionen die Möglichkeit zur sekundären Wechselwirkung. Dies ist insbesondere bei den oben genannten π - π -Wechselwirkungen der Fall. Nur Nitrat und Bromid besitzen die Möglichkeit zu dieser Art Wechselwirkung. Daher sollten diese Anionen Abweichungen vom idealen Verhalten zeigen. Eine graphische Auftragung der vorliegenden Messergebnisse ist in Abbildung 10.19 gegeben. Die erhaltenen Ergebnisse der drei gezeigten Anionenaustauscher zeigen einige Gemeinsamkeiten. Monovalente Anionen und leicht polarisierbare, monovalente Anionen werden nach dem gleichen Mechanismus retardiert. Die Geradensteigung der linearen Regression der jeweiligen Anionen aller drei untersuchten Anionenaustauscher sind innerhalb der jeweiligen stationären Phase identisch. Dies gilt auch für divalente Anionen. Innerhalb einer stationären Phase sind diese identisch. Somit ist die Selektivität der drei untersuchten Phasen in Bezug auf die Valenz vergleichbar. Keine der stationären Phase retardiert ein Anion einer Gruppe nach einem anderen Mechanismus.

Die Unterschiede zwischen konventioneller Sulfonierung und der Sulfonierung nach der EVOIII-Methode sind aber ebenfalls ersichtlich. Die Geradensteigungen der einzelnen Anionen sind für die Trägermaterialien auf Basis von EVOIII 20 Prozent höher als die der konventionellen Phase. Damit liegen diese Werte näher an der erwarteten Geradensteigung von 0,5 für monovalente und 1,0 für divalente Anionen. Die Abweichungen durch Sulfat und Phosphat, die eine leicht erhöhte Geradensteigung zeigen, resultieren auf den sich ändernden pH-Wert des Eluenten. Der Protonierungsgrad der beiden Anionen ist stark vom pH-Wert abhängig, der sich mit der Eluentkonzentration stetig ändert. An der Geradensteigung von etwa Eins kann erkannt werden, in welcher Spezies die beiden Anionen vorliegen. Im Falle von Sulfat als SO_4^{2-} , im Falle von Phosphat als HPO_4^{2-} .

Umgekehrt bedeutet dies für die konventionellen Anionenaustauscher, dass diese zwar eine Geradensteigung von idealerweise Eins für divalente Anionen besitzen, allerdings die zur Messung herangezogene Spezies, in Bezug auf EVOIII errechnet, formal 2,4-fach negativ geladen war. Unter Berücksichtigung dieses Effektes ergibt sich für divalente Anionen auf konventionell sulfoniertem Material lediglich eine Steigung um 0,8. Somit zeigt sich für alle drei untersuchten Anionenaustauscher, dass monovalente Anionen halb so große Steigungen der Regressionsgeraden aufweisen, als divalente Anionen. Der Unterschied zwischen konventioneller und

EVOIII-funktionalisierter Phase liegt darin, dass der Anteil der zur Retention beitragenden elektrostatischen Wechselwirkungen größer ist. Die Geradensteigungen aller untersuchten Analyten sind um den Faktor 0,2 höher als bei den konventionellen Materialien. Damit liegen diese sehr Nahe dem idealen Werten.

Daraus ergibt sich für die Erklärung des Retentionsmechanismus der EVOIII-funktionalisierten Phasen folgende Betrachtung. Es kommt weder bei diesen Phasen, noch bei den konventionellen, zu π - π -Wechselwirkungen, die zu sekundären Wechselwirkungen führen. Die sonst beobachteten Asymmetrien für pellikulare Anionenaustauscher sind kein Resultat aus dieser Art sekundärer Wechselwirkung. Wäre dies dennoch der Fall, so müsste bei den EVOIII-Materialien entweder eine hohe Asymmetrie vorhanden sein oder das Retentionsmodell für die polarisierbaren Anionen sich von den konventionellen Phasen unterscheiden. Die EVOIII-sulfonylierten Trägermaterialien profitieren von einer ausgeprägteren elektrostatischen Wechselwirkung und nach dem Retentionsmodell wirkt dieses auf alle Anionen gleichermaßen. Demnach kann die Verbesserung der Retentionsleistung nicht nur auf die polarisierbaren Anionen wirken und somit kann die Asymmetrie konventioneller, pellikularer Anionenaustauscher nicht durch π - π -Wechselwirkungen erklärt werden [129, 32]. Das Auftreten des Effektes, der üblicherweise mit π - π -Wechselwirkungen beschrieben wird, kann auf eine inhomogene Hydratation der Anionenaustauscherfunktionen zurückgeführt werden. Dies konnte erstmals im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, da es bisher nicht möglich war, Anionenaustauscher so herzustellen, dass diese keine Inhomogenitäten der Anionenaustauscherfunktionalitäten aufwiesen. Dieser Umstand ist in Kapitel 9.1.2 auf Seite 221 genauer erläutert.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen sulfonierter Trägermaterialien

Die Morphologie des eingesetzten Trägermaterials ist ausschlaggebend für die Tauglichkeit als stationäre Phase. Dabei unterliegt das Trägermaterial nicht so strengen Anforderungen, wie ein Anionenaustauscher selber. Trotzdem muss vor allem die Population des Trägermaterials unimodal sein und die Größe der gestellten Anforderung genügen. In diesem Fall war der Ausgangspunkt ein Trägermaterial mit einem Durchmesser von $4,6\ \mu\text{m}$ und einer unimodalen Verteilung. Zur Herstellung eines pellikularen Anionenaustauschers, bei dem Latexpartikel elektrostatisch irreversibel auf dessen Oberfläche fixiert werden, ist eine vorangehende Sulfonierung notwendig. Diese dient dazu, Sulfonsäuregruppen auf der Oberfläche zu etablieren. Die in diesem Kapitel untersuchten Trägermaterialien waren, bis auf das Referenzmaterial, EVOIII-sulfonylierte Kationenaustauscher. Die Referenz ist konventionell sulfoniert und anschließend siebenfach sedimentiert.

Allerdings existieren nicht viele Möglichkeiten, Polymerpartikel in dem genannten Bereich zu untersuchen. Ein Verfahren, mit dem man sowohl die Gesamtpopulation als auch Einzelpartikel untersuchen kann, ist die Rasterelektronenmikroskopie, die hier zum Einsatz kam. Die damit erzielten Messergebnisse sind in Abbildung 10.20 auf der nächsten Seite dargestellt. Es sollen nur einige ausgewählte Materialien hier dargestellt werden. Bei diesen handelt es sich im Falle dieser Untersuchung um die Materialien A2T2, A2T8 und A2T6. Letzteres dient als Referenz und durchlief eine andere Synthese und Aufarbeitung. Die beiden ersteren sind Trägermaterialien, die durch die EVOIII-Methode sulfoniert wurden. Diese beiden Materialien besaßen zum Zeitpunkt der Aufnahme eine Kapazität von 19 beziehungsweise $165\ \mu\text{equiv g}^{-1}$. Damit ist A2T2 ein Trägermaterial mit geringer Kapazität und A2T8 eins mit hoher Kapazität in Bezug auf die Grenzen, die synthetisch untersucht worden sind. Der Durchmesser der Trägermaterialpartikel ist identisch mit dem des nicht funktionalisierten Polymerpartikels und beträgt $4,6\ \mu\text{m}$. Es kann keine Abhängigkeit zwischen Kationenaustauschkapazität und Durchmesser des Partikels erkannt werden. Somit führt dieses Verfahren nicht zu einer Beschichtung des Partikels, sondern lediglich zu einer Funktionalisierung der vorhandenen Doppelbindungen. Diese Annahme gilt allerdings nur innerhalb der Verfahrensgrenzen der Synthese und der Auflösung des Rasterelektronenmikroskops. Im Vergleich dazu zeigt das Referenzträgermaterial A2T6 den selben Durchmesser, die Partikel unterscheiden sich nicht in ihrer Größe. Allerdings scheint die Oberflächenbeschaffenheit aller drei Materialien nicht identisch zu sein. Es sind unterschiedliche Strukturen zu erkennen, die im Falle der EVOIII-Materialien durch die Messmethode bedingt sind. Die Oberflächenstruktur von A2T2 und A2T8 ist identisch, allerdings ist die aufgebrauchte Goldbeschichtung auf A2T8 zu dünn, so dass das Rauschen der Messmethode es unmöglich machte, die feinen Strukturen,

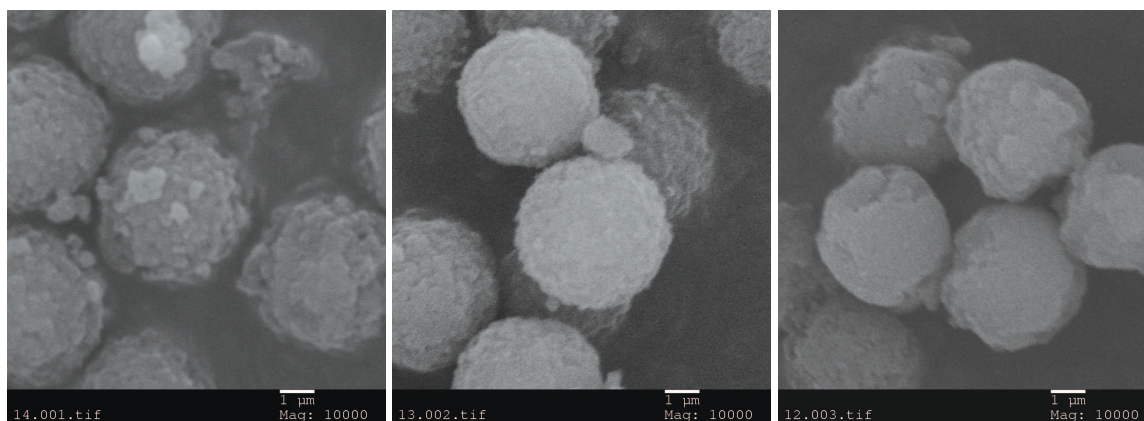


Abbildung 10.20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Trägermaterialien A2T2, A2T8 und A2T6 im Vergleich. Die Vergrößerung beträgt 10000-fach.

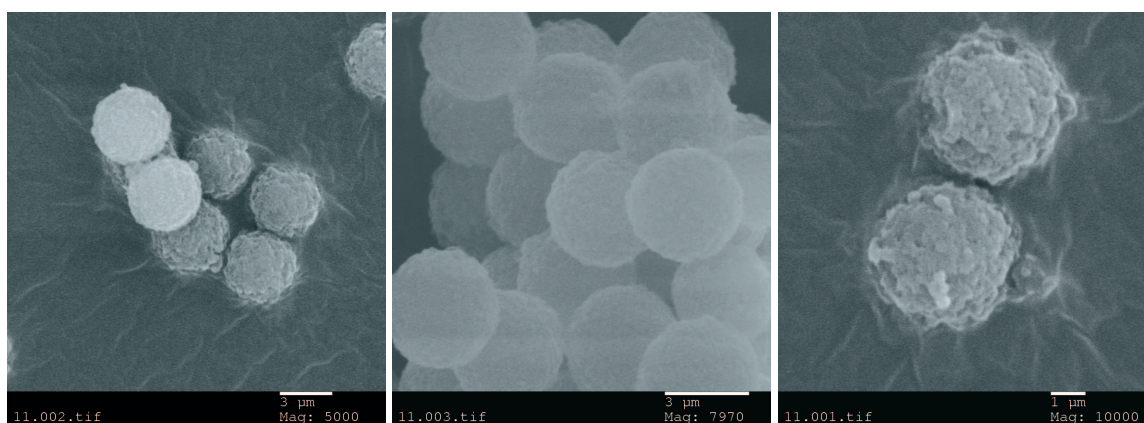


Abbildung 10.21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Trägermaterials A2T5 nach Belegung mit Latexpartikeln DR60ALDEMA. Das Trägermaterial besitzt eine Kationenaustauschkapazität von $35 \mu\text{equiv g}^{-1}$. Die jeweiligen Vergrößerungen sind 5000-, 7970- und 10000-fach.

wie bei A2T2 gezeigt, sichtbar darzustellen. Hingegen ist die Oberflächenbeschaffenheit der Referenz definitiv nicht identisch. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass dieses Material in der Synthese Schaden genommen hat. Einigen der sphärischen Partikeln fehlen Ausschnitte der Struktur. Bedingt durch die harten mechanischen und chemischen Bedingungen der Funktionalisierung dieses Materials kann es zu Brüchen in der Struktur kommen. Bis auf diese Bruchstücke ist das Material aber identisch mit den EVOIII-Trägern. Der konventionellen Synthese ist daher ein Sedimentationsprozess angeschlossen, der die Bruchstücke des Materials durch siebenfache Sedimentation beseitigt.

Die Aufnahmen zeigen, dass eine Sedimentation des EVOIII-funktionalisierten Trägermaterials nicht nötig ist, da die Partikel den Prozess der Funktionalisierung unbeschadet überleben. In Abbildung 10.21 ist das Trägermaterial A2T5 nach der Belegung mit Latexpartikeln nach oben genannter Vorschrift gezeigt. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen dieses Materials fanden bei drei verschiedenen Vergrößerungen statt. Der Durchmesser der Partikel beträgt $4,6 \mu\text{m}$. Nach der Belegung mit Latexpartikeln sollte das Material, im Falle des verwendeten Standardlatexpartikels, um 400 nm ansteigen. Der Messwert beträgt aber nur etwa 200 nm und ist mit einem großen Messfehler versehen. Dies entspricht den Erwartungen solcher Materialien. Der Latexpartikel verliert an Größe, sofern dieser nicht in wässriger Phase untersucht wird. Zur Untersuchung durch die Rasterelektronenmikroskopie ist es allerdings nötig, den pellikularen Anionenaustauscher zu trocknen. Anschließend wird dieser im Hochvakuum mit Gold bedampft. Dies führt zu einer Verkleinerung des sonst stark

gequollenen Latexpartikels. Die Rasterelektronenmikroskopie ist nicht in der Lage, eindeutig einzelne Latexpartikel auf der Oberfläche eines Trägermaterials aufzulösen. Lediglich die übergeordnete Morphologie ist zu erkennen. Zur Bestimmung des Belegungsgrades ist die Methode nicht geeignet.

10.2 Polyelektrolyte

Polyelektrolyte bestehen aus einem Makroion, welches ketten- oder seitenständige, fest gebundene Ladungen trägt und den entsprechenden niedermolekularen Gegenionen, welche die Elektroneutralität des gesamten Moleküls bewirken. Sie sind in der Regel wasserlöslich, da Wasser ein gutes Lösungsmittel für Ionen ist[210].

Man kann zwischen starken Polyelektrolyten, die eine permanente, vom pH-Wert der Lösung unabhängige Ladung tragen, und schwachen Polyelektrolyten, deren Dissoziationsgrad vom pH-Wert der Lösung abhängt, unterscheiden. Beispiele für starke Polyelektrolyte sind Natrium-Polystyrolsulfonat (anionisch) oder Poly-Diallyldimethyl-ammoniumchlorid (kationisch). Vertreter der schwachen Polyelektrolyte sind Polyacrylsäure (sauer) oder Polyethylenimin (basisch). Die Eigenschaften einer Polyelektrolytlösung werden größtenteils von den abstoßenden Wechselwirkungen der gleich geladenen Gruppen an der Polymerkette bestimmt.

Ein typisches Beispiel hierfür ist das Viskositätsverhalten von salzfreien Polyelektrolytlösungen. Während die Viskosität neutraler Polymerlösungen mit zunehmender Verdünnung linear abfällt, zeigen Polyelektrolytlösungen einen Anstieg der Viskosität. Man erklärt dies mit einer zunehmenden Versteifung des Polymergerüsts durch die Abstoßung der gleich geladenen Gruppen, da bei fallender Konzentration die Ionenstärke der Lösung abnimmt und damit die Ladungen schlechter abgeschirmt werden. Dieser Effekt ist als Polyelektrolyteffekt bekannt[211].

10.2.1 Definition	282
10.2.2 Bisherige Arbeiten auf diesem Gebiet	282
10.2.3 Das Konzept der räumlichen Ladungstrennung	286
10.2.4 Synthese und Charakterisierung	288
Ionene und konventionell sulfoniertes Trägermaterial	289
Synthese des Trägermaterials	290
Belegung des Trägermaterials	291
Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	294
10.2.5 Chromatographische Eigenschaften	297
Einfluss verschiedener Säulentemperaturen auf die chromatographischen Eigenschaften	298
Untersuchung zur Gültigkeit des Retentionsmodells	299
Abhängigkeit der Kationenkapazität auf die Anionenaustauschkapazität	301
Einfluss der zugegebenen Ionenmenge auf die Belegung des Trägermaterials	302
Einfluss polarer und aromatischer Spacer	304
Trennverhalten organischer Analyten	307
Trennung von Kohlenhydraten	309
Langzeitstabilität	311
10.3 Kommerziell erhältliche Polyelektrolyte	312
10.3.1 Polyquat P40U50	313
10.3.2 Bisheriger Entwicklungsstand	314
10.3.3 Chromatographische Eigenschaften	314

10.2.1 Definition

Die Untersuchung von Komplexbildung zwischen geladenen Polymeren, so genannte Polyelektrolyte oder Ionene, und entgegengesetzt geladenen Kolloiden oder Makroionen ist von großem Interesse für praktische Anwendungen und theoretische Untersuchungen moderner Kolloidchemie. In der Natur finden sich viele Vertreter geladener Polymere, beispielsweise DNA, Polyamine oder Polysaccharide. Gleichzeitig sind Makroionen allgegenwärtig[212, 213]. Proteine und Liposome qualifizieren sich als Makroionen. Zusätzlich kennt man noch künstlich hergestellte Makroionen, wie zum Beispiel geladene Tensidmizellen, Silikapartikel, Latexpartikel und viele mehr[214]. Es existieren viele Publikationen auf dem Gebiet der Interaktion zuvor genannter Stoffklassen[215, 216, 217, 218].

In den vergangenen Dekaden war die Adsorption von Polyionen auf entgegengesetzt geladenen Oberflächen von großem theoretischem Interesse und es wurden verschiedenste Theorien zu diesem Thema aufgestellt. Die Theorien können dabei in drei Gebiete unterteilt werden. Ersteres untersucht die Belegung der Polyelektrolyte von geladenen, planaren Oberflächen, entweder als Einzel- oder Doppelschicht. Dies ist gleichbedeutend mit der Belegung sehr großer Partikel, deren Oberfläche eine geringe Krümmung in Relation zu der Polyelektrolytdimension aufweisen. Zweiteres betrachtet die Belegung von Polyionen auf zylindrischen Oberflächen. Dies entspricht der Geometrie von Histonen[219]. Das dritte Gebiet umfasst die Belegung gekrümmter Oberflächen. Die Geometrie entspricht der von Mizellen, Vesikeln, globularen Proteinen und Dendrimeren. Durch die erhebliche Reduktion der zu berechnenden Variablen auf den einzelnen Gebieten sind die aufgestellten theoretischen Modelle nicht untereinander vergleichbar. Der Vergleich mit experimentellen Untersuchungen fehlt bislang komplett.

Gegenwärtige theoretische Untersuchungen des Verhaltens von Makroionen in Gegenwart von Polyelektrolyten wurden daher ausgeweitet. Die meisten Studien beschränken sich dennoch auf die Interaktion eines Polyelektrolyten auf ein Makroion, wobei neuere Studien mit einer erhöhten Anzahl beider Spezies arbeiten[220].

Diese umfassen Monte Carlo Simulationen, um nicht nur strukturelle Eigenschaften, sondern auch thermodynamische Aspekte der Polyelektrolyt-Makroionkomplexe aufzuklären. In einer Reihe von Publikationen wurden von *Wallin* und *Linse* thermodynamische Aspekte untersucht. Das untersuchte System umfasste Tensidmizellen und verschiedensten äußeren Parametern[221, 222, 223]. Innerhalb dieser Untersuchungen wurden auch Aspekte der Starrheit von Polyelektrolyten, der Salzkonzentration und der Sättigung mit Makroionen berücksichtigt. Ergebnisse dieser Arbeit und die resultierenden Polyelektrolytgeometrien finden sich in Abbildung 10.22 auf der nächsten Seite. Im Rahmen dieser Arbeit sind diese Polyelektrolyt-Makroion-Komplexe ebenfalls von großem Interesse. Als Makroion dient das Trägermaterial, dass mit einer definierten Oberflächenladung in der Lage ist, mit entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten Komplexe zu formen[226, 227]. Zur Anwendung dieser Komplexe als Anionenaustauscher müssen die Makroionen über eine negative Ladung verfügen. Die Polyelektrolyte hingegen müssen entgegengesetzt geladen sein. Die kationischen Ladungen der Polyelektrolyten dienen nicht nur zur Fixierung der Polyelektrolyten auf der Oberfläche des Trägermaterials, sondern gleichzeitig auch als Anionenaustauscherfunktionen. Daher ist das theoretische Interesse solcher Komplexe und deren Konformation von großer Wichtigkeit zur Herstellung eines agglomerierten Anionenaustauschers auf Basis von Ionen zum Einsatz in der Ionenchromatographie[228, 229].

10.2.2 Bisherige Arbeiten auf diesem Gebiet

Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der agglomerierten Anionenaustauscher auf Basis von Ionen oder Polyelektrolyten sind nicht umfassend. Bisherige Synthesversuche wurden nur von *Pirogov* durchgeführt[230]. Diese Arbeiten berichten von Ionen, die auf Silikaphasen absorbiert sind und zum Einsatz in der Ionenchromatographie hergestellt wurden[231]. Ionene sind Polymere mit quartären Stickstoffatomen innerhalb der Polymerkette. Die Definition umfasst sehr viele Stoffe, dennoch sollen nur solche als Ionene angesehen werden, die Polyammoniumsalze sind. Der Begriff Ionene wurde ursprünglich von *Rembaum* eingeführt[232]. In

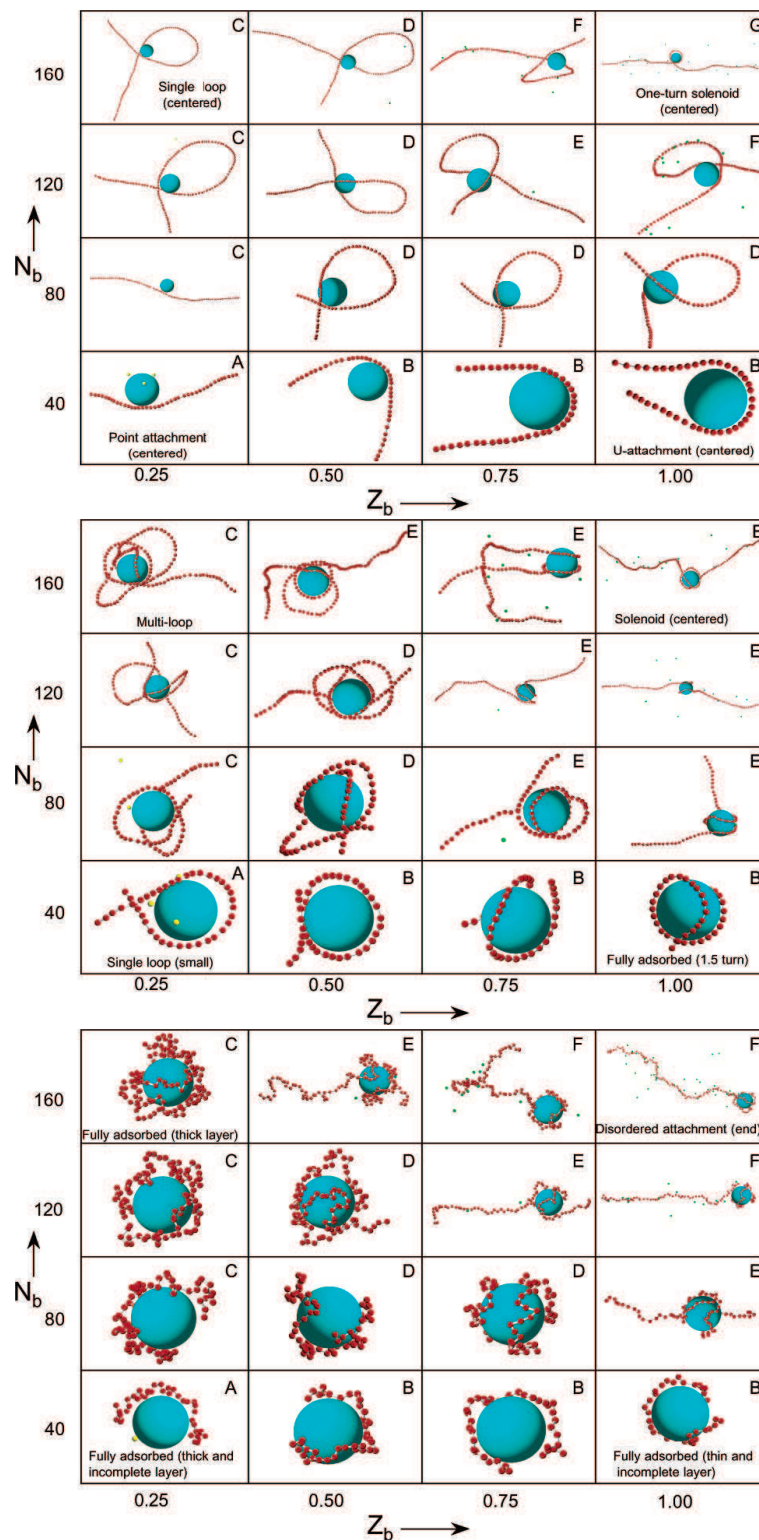


Abbildung 10.22: Berechnete Anordnungen von Polyion-Makroionkomplexen durch Monte-Carlo-Simulation. Die Ladungen nehmen dabei von $Z_b = 0,25$ bis $Z_b = 1,0$ von links nach rechts zu, wobei die Anzahl der Ladungen von $N_b = 40$ auf $N_b = 160$ von oben nach unten innerhalb einer Abbildung abnehmen. Das obere Bild zeigt dabei eine Polyionlänge von 100 nm, das mittlere von 50 nm und das untere von 7 nm [224, 225].

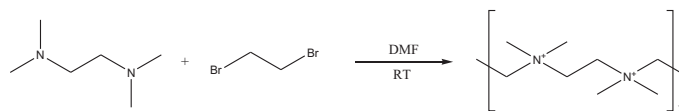


Abbildung 10.23: Reaktionsschema der Synthese von Ionene Ketten durch multiple Menshutkin Reaktion einer Dihalogenkompone und eines Diamins, am Beispiel des 2-2-Ionene.

den letzten Jahren sind über 200 Publikationen und Patente erschienen, die sich mit der Synthese, aber hauptsächlich auch mit den Eigenschaften der neuen Ionene befassen[233].

Es gibt viele Möglichkeiten der Nomenklatur von Ionenen abhängig von der Struktureinheit zwischen den quartären Ammoniumgruppen. Eine allgemeine Strukturformel für Ionen kann durch $-\text{[R}_2\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_n\text{-NR}_2^+-\text{(CH}_2\text{)}_m\text{]}_x-$ angegeben werden. Beinahe alle Ionene werden durch Polykondensation zweier Monomere hergestellt. Daher bestimmt der Einsatz der beiden Monomere den Namen des synthetisierten Ionenes. In Abbildung 10.23 ist ein allgemeines Reaktionsschema dargestellt. Im Falle einer Polykondensation von zwei aliphatischen Ionenen ergibt sich für den Namen des resultierenden Ionenes die Länge der Alkylkette des Dihalogens, meist ein Dichlorid oder Diiodid, n und die Länge des Diamins m zu n,m -Ionene. Alkylreste der Diamine, die in diesen Arbeiten hauptsächlich aus Methylgruppen bestehen, finden bei dieser Nomenklatur keinerlei Berücksichtigung. Zusätzlich wird die Nomenklatur nicht immer eindeutig befolgt, so dass n und m vertauscht werden oder nach Größe geordnet vorzufinden sind. Dies stellt allerdings für das resultierende Ionene keinen Unterschied dar, lediglich die Synthese lässt sich nicht mehr eindeutig zuordnen.

Pirogov untersuchte die Auswirkungen verschiedener Kettenlängen auf verschiedenen Trägermaterialien zur Herstellung von Anionenaustauschern zum Einsatz in der Ionenchromatographie. Dazu wurden verschiedene Kettenlängen synthetisiert. Diese waren 2-4-, 3-4-, 2-8-, 3-8-, 4-6-, 6-8- und 6-10-Ionene. Die Reaktion aller synthetisierten Ionen folgte dem Reaktionsschema in Abbildung 10.23. Die Molekularmassen der verschiedenen Ionenen wurde mit $8000\text{--}14000\text{ g mol}^{-1}$ berechnet.

Polyelektrolytträger werden so hergestellt, dass diese einen stabilen Komplex mit den Polyelektrolyten eingehen können. Dies bedingt allerdings in der Anionenchromatographie, dass die entstehenden Komplexe die benötigte chemische und mechanische Stabilität besitzen müssen. Sie dürfen unter den vorherrschenden chromatographischen Bedingungen nicht zerstört werden. Dies würde sich in einem Abbau der Kapazität bemerkbar machen. Daraus ergeben sich mindestens zwei praktikable Möglichkeiten in der Ionenchromatographie.

Eine Möglichkeit ist die Belegung des hydrophoben Trägermaterials mit anionischen Tensiden. Dies führt zu einer kompletten Belegung des Trägermaterials mit negativ geladenen Molekülen; im Falle von SDS sind dies Sulfonsäuregruppen. Im nächsten Schritt wird das anionische Trägermaterial mit Polyelektrolyten belegt. Der Bindungsmechanismus ist elektrostatisch, da die quartären Ammoniumgruppen der Ionene mit den Sulfonsäuregruppen des Trägermaterials wechselwirken können, sofern nicht, wie in Abbildung 10.22 auf der vorherigen Seite dargestellt, konformative Effekte dies verhindern. Die Fähigkeit zum Anionenaustausch ist dadurch gegeben, dass nicht alle quartären Ammoniumgruppen mit dem Trägermaterial wechselwirken können und für den Anionenaustausch zur Verfügung stehen. Allerdings besitzt diese Möglichkeit der Fixierung von Ionenen auf dem Trägermaterial zwei Nachteile. Zum einen ist die Annahme, dass positive Ladungen für den Anionenaustausch zur Verfügung stehen statistisch. Ein solcher Aufbau eines agglomerierten Anionenaustauschers besitzt nur im Falle, dass wenig Tenside zur Fixierung vorhanden sind, ausreichend Kapazität. Der zweite Nachteil ergibt sich direkt aus dem ersten. Eine ausreichende Kapazität lässt sich nur durch eine partielle Beladung des Trägermaterials mit Tensiden erreichen. Dies führt dazu, dass nicht nur ein Mechanismus zum Abbau der Anionenaustauscherfähigkeit, nämlich das Aufbrechen der elektrostatischen Bindung, vorhanden ist, sondern zudem auch die Van-der-Waals-Bindung mit dem Trägermaterial anfällig ist. Ein solcher Aufbau eines Anionenaustauschers resultiert nicht in Langlebigkeit.

Eine weitere Möglichkeit stellt die chemische Modifizierung eines Trägermaterials mit Sulfonsäuregruppen dar. Dadurch wird kein anionisches Tensid benötigt und die Fixierung der Ionene erfolgt rein elektrostatisch

Tabelle 10.8: Retentionszeiten ausgewählter Analyten auf agglomerierten Anionenaustauschern auf Silikabasis. Säulendimension: 100x3 mm, Eluent: 1,0 mmol L⁻¹ Phthalsäure, pH=6,0, Flussrate: 1,5 ml min⁻¹, indirekte UV-Detektion, λ=260 nm. * Flussrate: 1,0 ml min⁻¹[235].

Trägermaterial	F ⁻	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	SCN ⁻	ClO ₄ ⁻
Silasorb C ₈ -CTMA	nb	1,17	1,44	2,20	4,90	3,60	7,05	>30	>30
Silasorb C ₈ -PEVP	0,81	1,59	1,78	2,05	3,37	3,49	10,87	>30	>30
Silasorb C ₈ -PDMDAA	0,93	1,67	1,77	1,84	2,60	3,01	9,60	>30	>30
Silasorb C ₈ -PHMG	0,59	nb	0,71	nb	0,91	0,81	2,65	1,85	1,75
Silasorb C ₈ -Ionene*	0,78	0,82	0,84	0,86	0,90	0,92	1,34	1,69	2,18

auf der Oberfläche. Diese Synthese führt zu langlebigen Anionenaustauschern. Auch hier wird angenommen, dass mit steigendem Anteil elektrostatischer Bindung der Anteil der zum Anionenaustausch freien quartären Ammoniumgruppen sinkt.

Pirogov untersuchte die Belegung unterschiedlicher Ionene auf verschiedenen Trägermaterialien. Da die meisten kommerziellen Trägermaterialien innerhalb des benötigten Größenbereiches auf Silikabasis bestehen, wurden hauptsächlich diese für die Untersuchung herangezogen. Versuche mit konventionell sulfoniertem PS/DVB-Trägermaterial schlugen fehl. Der entstehende Anionenaustauscher besaß keinerlei messbare Anionenaustauschkapazität. Die besten stationären Phasen zur Belegung mit Polyelektrolyten waren auf Silikabasis[234]. Hier kam hauptsächlich das Trägermaterial Silasorb-C₈ zum Einsatz. In Tabelle 10.8 sind die verschiedenen Phasen gezeigt. Die Tabelle bedarf einiger Erklärung: Die verwendeten Polyelektrolyte sind CTMA, PEVP, PDMDAA, PHMG und Ionene. Die vier erstgenannten sind kommerziell erhältliche Polyelektrolyte. Cetyltrimethylammoniumbromid (CTMA) gehört zu den ältesten bekannten Vertretern dieser Klasse. Poly-(N-Ethylvinyl)-pyridiniumbromid (PEVP) gehört nicht in die Klasse der oben genannten Definition für Ionene, da sich die Ladungen in den Seitenketten befinden. Polydimethyldiallylammoniumchlorid[236] (PDMDAA) findet häufig großtechnischen Einsatz zur Flockung hydrophober Koagulate in Abwässern, ebenfalls befindet sich hier die Ladung in den Seitenketten. Polyhexamethylguanidium-hydrochlorid (PHMG) ist ebenfalls ein Polyelektrolyt, in dem die Ladung nicht innerhalb der Polymerkette vorhanden ist. Unter Ionene wird die Belegung mit einem 2-5-Ionene verstanden. Die resultierenden Retentionszeiten, besonders für das 2-5-Ionene mit maximal 2,18 Minuten für Sulfat bei gleichzeitigem Einsatz eines schwachen Elutionssystems, zeigen, dass die resultierende Anionenaustauschkapazität sehr gering ist. Diese wird mit 10 μequiv angegeben. Demnach ist der Anteil der zur elektrostatischen Bindung benötigten quartären Ammoniumgruppen hoch, während die verbleibenden quartären Ammoniumgruppen für den Anionenaustausch sehr gering sind.

Dennoch wurden die Selektivitäten verschiedener *n,m*-Ionene untersucht. Abbildung 10.24 auf der nächsten Seite zeigt Chromatogramme in Abhängigkeit verschiedener Kettenlängen. Polyelektrolyte, im weiteren Zusammenhang kurz Ionene genannt, auf der Basis aliphatischer Ketten zeigen eine gute Selektivität zur Trennung anorganischer Anionen. Dabei gehört das 2-4- und 3-4-Ionene zu den hydrophilen Ionenen. Durch die geringe aliphatische Kettenlänge ist das Verhältnis von Ladung zu Kettenlänge hoch. Die kurzkettigen Ionen zeichnen sich vor allem durch zwei Eigenschaften aus. Zum einem ist die resultierende Retentionszeit kurz, zum anderen ist eine Elektroselektivität für Sulfat zu erkennen. Die geringe Retentionszeit ist darin begründet, dass das Kettengerüst an vielen Sulfonsäuregruppen elektrostatisch wechselwirken kann und somit wenig funktionelle Gruppen zum Anionenaustausch verbleiben. Die Elektroselektivität von Sulfat bei C2- und C3-Abständen kationischer Gruppen ist bekannt für Anionenaustauscher und wird bei vielen stationären Phasen, die über eine ähnliche Struktureinheit verfügen, beobachtet. Zu der Gruppe mittlere Hydrophilie oder Hydrophobie zählen solche Ionene, deren kurzes Kettenfragment kleiner fünf ist, während das andere mehr als fünf Kohlenstoffatome enthält. Die Retentionsreihenfolge von SCN⁻ < ClO₄⁻ < SO₄²⁻ unter den genannten chromatographischen Bedingungen bleibt erhalten, solange die genannte Definition für mittlere Hydrophilie erfüllt ist. Nitrit und Bromid koelutieren unter diesen Bedingungen, während Chlorid und Nitrit Basislinien getrennt eluieren. Die letzte Gruppe umfasst hydrophobe Ionene. Deren Kettenlänge beträgt für beide Monomere über fünf. Man erhält eine

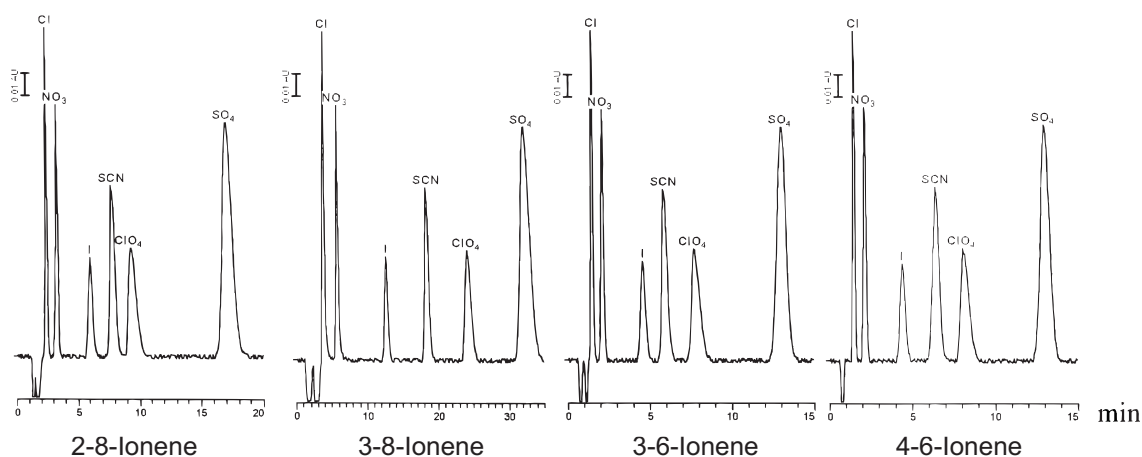


Abbildung 10.24: Typische Chromatogramme anorganischer Anionen bei Einsatz unterschiedlicher *n,m*-Ionene. Trägermaterial Silasorb S, Eluent: 0,3 mmol L⁻¹ Kaliumhydrogenphthalat, pH=6,8, Flussrate: 1,0 ml min⁻¹, Säulendimension: 50x3 mm, UV-Detektion[235].

wesentlich höhere Retentionszeit für alle Analyten, wobei Sulfat stark an Retention verliert. Somit ändert sich die Retentionsreihenfolge zu $\text{SO}_4^{2-} < \text{SCN}^- < \text{ClO}_4^-$.

Ionene sind für den Einsatz als stationäre Phase in der Anionenchromatographie geeignet. Diese Art agglomerierter Anionenaustauscher eröffnet eine Möglichkeit, die Selektivität anorganischer, aber auch organischer Anionen zu modifizieren. Allerdings müssen vor dem kommerziellen Einsatz die Anionenaustauschkapazität, die Trennleistung und die mechanische und chemische Stabilität verbessert werden. Innerhalb von einer Dekade wurden diese Ziele nicht erreicht. Es ist keine kommerzielle Phase auf Basis von agglomerierten Ionen verfügbar.

10.2.3 Das Konzept der räumlichen Ladungstrennung

Pirogov beobachtete innerhalb seiner Untersuchungen für alle Trägermaterialien nur eine geringe resultierende Anionenaustauschkapazität. Diese war speziell auf PS/DVB-Trägermaterialien sehr gering bis nicht vorhanden. Daher konnten bislang keinerlei Untersuchungen angestrebt werden, die auf PS/DVB als Trägermaterial beruhen. Der Grund für die geringe Kapazität von Silikaten, aber auch für die noch geringere Kapazität für PS/DVB-Trägermaterialien ist identisch. Das Trägermaterial besitzt in beiden Fällen eine so hohe Kationenaustauschkapazität, dass der Anteil der kompensierten Ladungen des Ionen wesentlich größer ist, als der der verbleibenden Ladungen zum Anionenaustausch. Die konventionelle Sulfonierung von PS/DVB erzeugt eine noch höhere Kationenkapazität als die Modifizierung von Silikaten und somit ist ersteres in der Lage, alle vorhandenen quartären Ammoniumgruppen zur elektrostatischen Bindung heranzuziehen.

Ein weiterer Nachteil von Ionen, im Gegensatz zu Latexpartikeln, durch die man auch agglomerierte Anionenaustauscher erhält, ist deren Konformation. Im Vergleich zu Ionen ergeben agglomerierte Latexpartikel auf identischen PS/DVB-Grundmaterialien eine messbare Kapazität. Diese liegt üblicherweise in dem Bereich, der für die suppressierte Anionenchromatographie benötigt wird. Ionene hingegen zeigen auf dem Trägermaterial keinerlei Anionenaustauschkapazität. Der Unterschied kann mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Konzept der räumlichen Ladungstrennung erklärt werden.

Latexpartikel sind makroskopische Partikel, die aus einem quervernetztem Netzwerk funktionalisierbarer Monomere beruhen. Die Sphären besitzen eine räumliche Ausdehnung von 50–500 nm. Um diese elektrostatisch auf ein Trägermaterial zu binden, kommen, im Falle von aminierten Latexpartikeln, sulfonierte Trägermaterialien zum Einsatz. Das Trägermaterial bindet diese Partikel elektrostatisch an der Schnittfläche zwischen

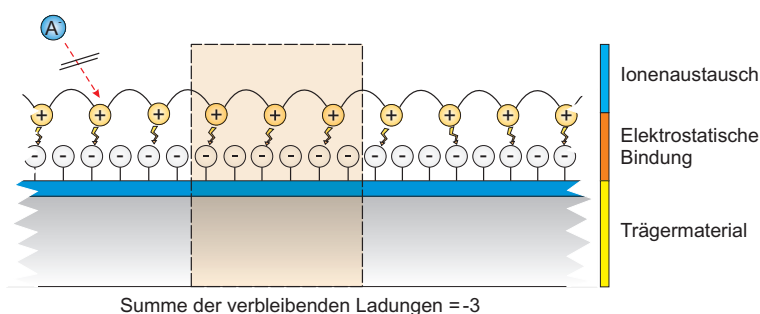


Abbildung 10.25: Schematische Darstellung der elektrostatischen Wechselwirkungen auf konventionell sulfoniertem Trägermaterial. Das Trägermaterial ist vollständig sulfoniert und kompensiert alle positiven Ladungen des aufgetragenen polykationischen Polyelektrolyts.

Latexpartikel und Trägermaterialsphäre. Diese ist nicht unendlich klein, da ein Latexpartikel kein starres Objekt darstellt. Allerdings werden nur ein geringer Anteil quartärer Ammoniumgruppen für die elektrostatische Wechselwirkung benötigt, während die verbleibenden quartären Ammoniumgruppen für den Anionenaustausch zur Verfügung stehen. Die Ladungen der elektrostatischen Wechselwirkung und die des Anionenaustausches sind demnach räumlich getrennt. Daraus resultiert trotz einer hohen Kationenaustauschkapazität des Trägermaterials eine hohe Anionenaustauschkapazität der Latexpartikel. Ohne diese räumliche Ladungstrennung würde auch in diesem Falle die Anionenaustauschkapazität von etwa $50 \mu\text{equiv}$ von der Kationenaustauschkapazität von $2000 \mu\text{equiv}$ überkompensiert und es würde keine Anionenaustauschkapazität beobachtet werden.

Im Falle von Ionene handelt es sich um eine molekulare Struktur. Zusätzlich ist die Struktur der Ionene annähernd eindimensional. Es handelt sich hierbei nur um Ketten, die je nach Länge und Starrheit ihres Netzwerkes hoch flexibel sind. Belegt man konventionell sulfoniertes Trägermaterialien mit diesen Ketten, so können diese Ketten, sofern keine konkurrierenden Konformationseffekte eintreten, mit allen ihnen enthaltenen quartären Ammoniumgruppen mit der Oberfläche des Trägermaterials elektrostatisch wechselwirken[237]. Dies ist in Abbildung 10.25 gezeigt. Ionene besitzen kein starres Gerüst, das es verhindert, dass diese geladenen Ketten sich den vorhandenen Ladungsverhältnissen anpassen. Ionene besitzen keinerlei räumliche Ladungstrennung. Ausnahmen hierfür wären globulierte oder quervernetzte Ionene, die streng genommen in die Definition eines Latexpartikels einzuordnen wären. Letztere wurden im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht untersucht und die untersuchten Ionene neigten nicht zur Globulation.

Die Möglichkeit, Ionene auf der Oberfläche eines konventionell sulfoniertem Trägermaterials zu fixieren, ist demnach gegeben. Allerdings resultiert aus solchen Materialien nur eine verringerte Kationenaustauschkapazität des Grundmaterials und keine verbleibende für den Anionenaustausch. Die Verringerung der Kationenaustauschkapazität würde es ermöglichen, Anionenaustauscher auf Basis agglomerierter Ionene herzustellen. Diese würden selbst ohne räumliche Ladungstrennung eine akzeptable Anionenaustauschfähigkeit besitzen. Der Anionenaustausch wäre dann möglich, sobald die Summe der quartären Ammoniumgruppen die der Sulfonsäuregruppen übersteigt. Dies gilt nur in der Annahme, dass alle kationischen Ladungen ohne sterische oder konformative Hinderung die anionischen Ladungen der Sulfonsäuregruppen kompensieren würden. Da dies durch die Kettenstruktur der Ionene nicht möglich ist, würde ein Anionenaustauscher auch dann schon aus dieser Anordnung resultieren, wenn durch die Anordnung der Sulfonsäuregruppen auf der Oberfläche nicht alle quartären Ammoniumgruppen kompensiert würden. In diesem Fall würde das Trägermaterial formal über räumliche Ladungstrennung verfügen.

Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt war die Synthese eines Kationenaustauschers mit geringerer Kationenaustauschkapazität durch Sulfonierung nicht möglich. Die Einführung der EVOIII-Sulfonierung ermöglicht gegenwärtig die Synthese der benötigten Materialien. Durch die gezielte Einführung einer bestimmten Konzentration an Sulfonsäuregruppen auf der Oberfläche eines Trägermaterials kann die Kationenaustauschkapazität frei eingestellt werden. Dadurch bleiben die Vorteile der Unimodalität des Grundmaterials erhalten, das sich beson-

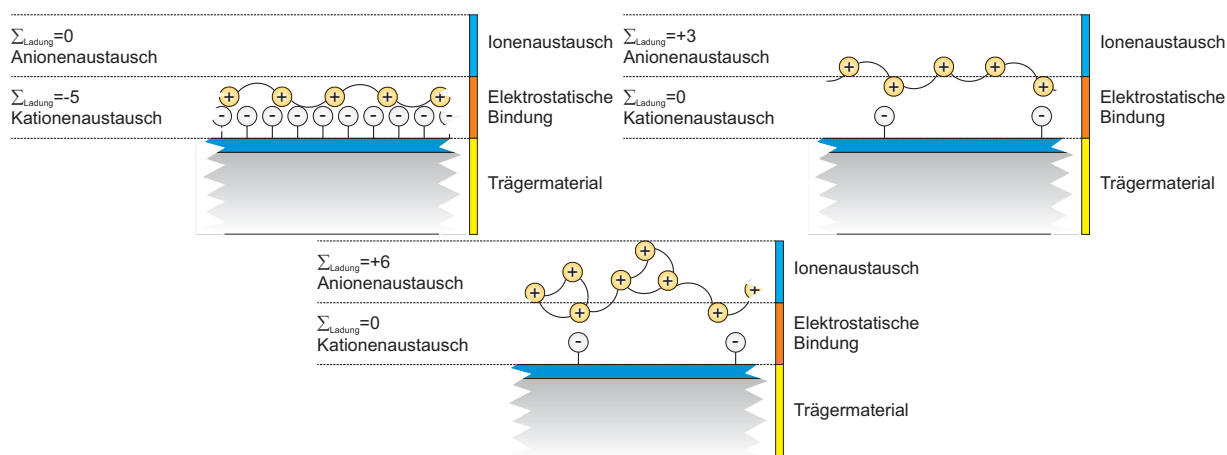


Abbildung 10.26: Schematische Darstellung der Begrifflichkeit der räumlichen Ladungstrennung und die resultierenden Anionenaustauschkapazitäten.

ders für die Herstellung von chromatographischen Verfahren eignet. In Abbildung 10.26 ist die Abhängigkeit der Anionenaustauschkapazität von der Art der elektrostatischen Bindung und der vorliegenden Struktur des Polyelektrolyten gezeigt. Links oben erkennt man eine schematische Darstellung des bisherigen Entwicklungsstands agglomerierter Anionenaustauscher auf der Basis von Polyelektrolyten auf PS/DVB-Trägermaterialien. Die Oberfläche ist konventionell sulfoniert und vollständig mit Sulfonsäuregruppen bedeckt. Das Ionene kann durch die flexible Kettenstruktur mit allen quartären Ammoniumgruppen mit den Sulfonsäuregruppen wechselwirken. Daraus resultiert eine etwas verringerte Kationenaustauschkapazität bei gleichzeitig nicht vorhandener Anionenaustauschkapazität. Rechts oben hingegen ist ein EVOIII-sulfoniertes Trägermaterial gezeigt. Dieses besitzt eine weitaus geringere Kationenaustauschkapazität. In diesem Falle werden zwar alle Sulfonsäuregruppen zur elektrostatischen Bindung herangezogen, dennoch verbleiben quartäre Ammoniumgruppen innerhalb der Ionenecke. Sie dienen zum Anionenaustausch. Die Kationenaustauschkapazität solcher Materialien ist null. Unten ist gezeigt, wie sich ein quervernetztes Ionene auf einem solchen Material verhalten würde. Dies besitzt an sich schon eine räumliche Ladungstrennung und könnte unter gewissen Umständen auch auf konventionellem Trägermaterial schon Anionenaustauschkapazität bereitstellen. Die Anionenaustauschkapazität solcher Materialien, die in Kapitel 10.3 auf Seite 312 vorgestellt werden, profitiert allerdings ebenfalls erheblich von einer geringen Kationenaustauschkapazität.

Die Synthese agglomerierter Ionene auf PS/DVB-Trägermaterial ist nur dann möglich, sofern ein geeignetes Trägermaterial vorhanden ist. Ionene sind durch die Flexibilität der Polymerkette von der Kationenaustauschkapazität des Trägermaterials abhängig. Das benötigte Trägermaterial kann nur durch die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte EVOIII-Methode zur Sulfonierung hergestellt werden.

10.2.4 Synthese und Charakterisierung

Zur Synthese agglomerierter Anionenaustauscher auf Basis von Ionenen müssen zwei Komponenten hergestellt werden. Der Anionenaustauscher besteht aus einem Trägermaterial, auf dem Ionene agglomeriert sind. Die Bindung erfolgt dabei elektrostatisch. Die Möglichkeit der Fixierung der Ionene über anionische Tenside wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

Die Verwendung findenden Ionene wurden von *Grimm* synthetisiert[238]. Die Synthese dieser Substanzen fanden durch eine multiple Menshutkin Reaktion statt. In einem 100 ml Kolben werden 50 mmol organisches Diamin in 25 ml DMF vorgelegt. Anschließend werden 50 mmol Dihalogene in 25 ml DMF tropfenweise unter Rühren zugegeben. Die Gesamtkonzentration der Reaktanden beträgt 1 mol L^{-1} . Nach 24 Stunden wird die Lösung in Aceton gegeben und der Niederschlag abfiltriert und getrocknet.

Die Synthese aller hier verwendeten Ionene fand analog statt. Die hier untersuchten Ionene waren 2-6-, 6-6-Ionene und einige aromatische, wie polare Ionene, die in Kapitel 10.2.5 auf Seite 304 Erwähnung finden.

Die verwendeten Ionene wurden durch ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie untersucht und charakterisiert. Die Größenbestimmung dieser Substanzklasse ist gegenwärtig nicht möglich. UV/Vis-Spektroskopie oder Größenausschlusschromatographie stellen mögliche Methoden dar, diese Substanzklasse näher zu untersuchen[239], dennoch konnten diese Untersuchung derzeit noch nicht erfolgreich durchgeführt werden. Erste Ergebnisse zeigen aber, dass das Molekulargewicht der verwendeten Ionene im Bereich von 10^4 g mol^{-1} liegt[240, 241].

Die Herstellung eines für die Anionenchromatographie geeigneten Austauschers ist präparativ nicht aufwändig. Eine Suspension des verwendeten Trägermaterials wird mit einer wässrigen Lösung eines Ionen vereinigt. Nach 30 Minuten, die das System zur Equilibrierung benötigt, wird die Suspension abfiltriert und der Rückstand unter Standardbedingungen zur Konfektionierung der Säule vorbereitet.

Ionene und konventionell sulfoniertes Trägermaterial

Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der Herstellung von Anionenaustauschern auf Basis von Ionenen in Verbindung mit PS/DVB-Trägermaterialien konnten nicht erfolgreich durchgeführt werden. Dabei eignet sich gerade ein PS/DVB-Trägermaterial für die Herstellung von Anionenaustauschern zum Einsatz in der Ionenchromatographie.

PS/DVB-Trägermaterialien sind unimodal synthetisierbar. Im Gegensatz zu Silikapartikeln besitzen diese aber über eine uneingeschränkte pH-Stabilität. Während sich Silikapartikel nur in einem pH-Bereich von 2–12 einsetzen lassen, widerstehen PS/DVB-Trägermaterialien konzentrierten Säuren und Basen. Zum Einsatz in der Anionenchromatographie ist dies von großem Vorteil. Hier kommen unter Standardbedingungen pH-Werte von 10–13 zur Anwendung, etwa zur Trennung von Kohlenhydraten. PS/DVB ist ein hochvernetztes aromatisches Gerüst. Dadurch lassen sich vielfältige Modifizierungsreaktionen an diesen Partikeln durchführen. Ein häufig genannter Vorteil von PS/DVB-Trägern ist zudem die ausgeprägte Porenstruktur dieser Partikel. Die dadurch vergrößerte Oberfläche soll im Falle einer Funktionalisierung dazu führen, dass eine höhere Kapazität erreicht werden kann. Da im Rahmen dieser Arbeit versucht wurde, die Porenstruktur auf Grund des verschlechterten Massentransfers von der Trennung auszuschließen, soll nicht weiter auf diese Eigenschaft eingegangen werden.

Versuche von *Pirogov*, Ionene auf kommerziellen Trägermaterialien auf Basis von PS/DVB zu fixieren, schlugen fehl. Diese Materialien waren komplett sulfoniert. Im Rahmen dieser Arbeit konnten diese Ergebnisse reproduziert werden. Das erhaltene Chromatogramm ist in Abbildung 10.27 auf der nächsten Seite gezeigt. Der Anionenaustauscher CIASSP12 wurde durch Belegung des Trägermaterials A2T6 mit 6-6-Ionene unter Raumtemperatur hergestellt. Bei Trägermaterial A2T6, aufgeführt in Tabelle 10.2 auf Seite 266, handelt es sich um das konventionell sulfoniert Trägermaterial P040524DpcS. Dieses besitzt eine Kationenaustauschkapazität von $2000 \mu\text{equiv g}^{-1}$ und ist somit homogen und vollständig sulfoniert. Die Kationenaustauschkapazität kompensiert die quartären Ammoniumgruppen des Ionen. Somit verbleiben keine quartären Ammoniumgruppen für den Anionenaustausch. Dies zeigt auch, dass die verwendeten Ionene zumindest auf hoch geladenen Oberflächen keine konformativen Strukturen außerhalb der Kettenstruktur aufweisen. Wären Schleifen (engl. *Loops*) vorhanden, so würde trotz übermäßiger Kationenaustauschkapazität durch räumliche Ladungstrennung Anionenkapazität verbleiben. Dies ist in Abbildung 10.22 auf Seite 283 (Beispielsweise $Z_b = 0,5 / N_b = 120 / \text{Polyonlänge von } 100 \text{ nm}$) gezeigt und hier nicht von Bedeutung. Das Chromatogramm zeigt keinerlei Retention für die untersuchten Analyten.

Mit konventionell sulfoniertem Trägermaterial ist es bis jetzt nicht gelungen, Anionenaustauscher auf Basis von Ionenen herzustellen. Die Kationenaustauschkapazität des Trägermaterials kompensiert die Anionenaustauschkapazität der Ionene. Es wird keine chromatographische Trennung erhalten.



Abbildung 10.27: Chromatogramm der Standardanionen auf dem Anionenaustauscher CIASSP12. Hergestellt aus konventionell sulfoniertem Trägermaterial A2T6. Zur Belegung wurde 500 mg 6-6-Ionene verwendet. 1 - Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Phosphat, Sulfat. Eluent: $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumhydrogencarbonat.

Synthese des Trägermaterials

Zur Herstellung eines Anionenaustauscher auf Basis von Iononen ist die Kationenaustauschkapazität eines Trägermaterials von entscheidender Bedeutung. Alle bisher synthetisierten und kommerziell erhältlichen Trägermaterialien auf Basis von PS/DVB sind vollständig mit Sulfonsäuregruppen umgesetzt. Dieser Umstand begründet sich in der Durchführung der Sulfonierung, die zur Einführung von Sulfonsäuregruppen in das Trägermaterial üblicherweise durchgeführt wird. Durch Sulfonierung wird nur ein über die Oberfläche homogener Sulfonierungsgrad erhalten, wenn die Sulfonierung vollständig war. Reaktionskontrolle durch mildere Reaktionsbedingungen, um geringere Kationenaustauschkapazität einzuführen, führen zur inhomogenen Verteilung der Sulfonsäuregruppen auf der Oberfläche. Es entstehen dabei Regionen mit hoher Sulfonsäuregruppendichte und solche, die keinerlei Umsetzung zeigen. Diese Materialien sind ungeeignet für die Herstellung von Anionenaustauschern, sowohl für pellikulare Latexphasen, als auch für die Herstellung stationärer Phasen auf Basis von Iononen.

Durch die EVOIII-Methode der Sulfonierung ist es möglich, homogen Sulfonsäuregruppen auf der Oberfläche eines Trägermaterials einzuführen. Durch die Reaktionsführung ist es möglich, die Kapazität der Sulfonsäuregruppen zu steuern. Die Sulfonsäuregruppen befinden sich nur auf der Oberfläche der Sphäre und im Bereich der Makroporen. Im Falle der Herstellung eines Anionenaustauscher ist dies zusätzlich von Vorteil, da sich die Sulfonsäuregruppen dort befinden, wo Ionene auf dem Trägermaterial gebunden werden können. Da es sich bei Iononen um polykationische Verbindungen handelt, sind diese hoch geladen und somit hydrophil. Durch die Hydrophilie sind Ionene nicht in der Lage, in das Polymernetzwerk des Trägermaterials einzudringen. Zudem ist der Massentransfer stark gehindert, sofern sich funktionelle Gruppen innerhalb eines Trägermaterialpartikels befinden. Dadurch ist es nicht erwünscht, dass Ionene innerhalb der Meso- oder Mikroporen des Trägermaterials gebunden werden. Dieser Umstand tritt durch die EVOIII-Sulfonierung nicht auf, da sich die eingeführten Sulfonsäuregruppen nicht in den Meso- und Mikroporen befinden.

Durch die einstellbare Kationenaustauschkapazität ist es möglich, Anionenaustauscher auf Basis von Iononen herzustellen. Die Kationenaustauschkapazität kann so gering gewählt werden, dass nicht alle kationischen Gruppen der Ionene durch die anionischen Sulfonsäuregruppen kompensiert werden. Die verbliebenen kationischen Gruppen stehen zum Anionenaustausch zur Verfügung. Dies ist in Abbildung 10.28 auf der nächsten Seite gezeigt. Der Anionenaustausch findet an den kationischen Gruppen statt, die nicht zur elektrostatischen Bindung benötigt werden. Diese befinden sich im Netzwerk zwischen den zur Bindung benötigten Gruppen. Allerdings liegen Ionene nicht unbedingt in gestreckter Kettenkonformation vor. Ionene neigen dazu, auf geladenen Oberflächen konformative Strukturen zu bilden. Jede Abweichung von einer gestreckt linearen Kettenstruktur zwischen den geladenen Zentralatomen führt zu einer erhöhten Anionenaustauschkapazität. Solche Fälle wären dann zu erwarten, wenn die Kette zu sogenannten Loops neigen würde. Diese Effekte konnten im

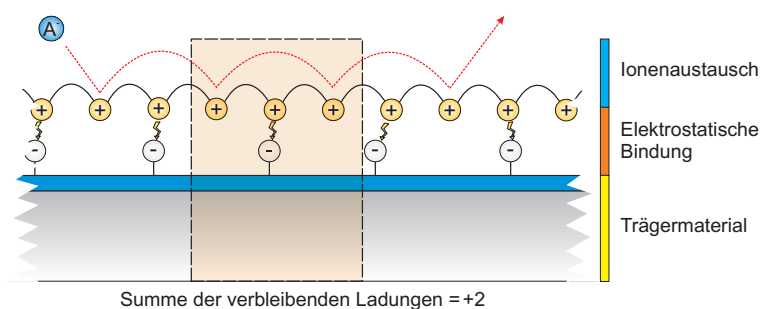


Abbildung 10.28: Schematische Darstellung der elektrostatischen Wechselwirkungen auf EVOIII-sulfoiertem Trägermaterial. Das Trägermaterial besitzt eine geringe Anzahl von anionischen Sulfonsäuregruppen und kompensiert nicht alle positiven Ladungen des aufgetragenen polykationischen Polyelektrolyts. Die verbleibenden kationischen Gruppen dienen zum Anionenaustausch.

Tabelle 10.9: Einwaagen und Ergebnisse der Kapazitätsbestimmung von gepfropften Kationenaustauschern.
‡ Abweichende Synthesevorschrift.

ident _{Synthese}	4-Vinyl-benzolsulfonsäure Natriumsalz / mg	KPS / mg	Kationenaustauschkapazität / μequivg^{-1}
A2T12‡	20	187,5	5
A2T13‡	75	750	10
A2T14‡	75	750	15
A2T15‡	90	750	18
A2T16‡	100	750	20
A2T17‡			30
A2T18‡			45
A2T19‡	550	550	62
A2T20‡			70
A2T21‡			85

Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet werden und wurden nicht untersucht. Durch die Belegung bei höherer Temperatur und der Equilibrierungszeit wäre es möglich, dass sich die Ionene so anordnen, dass eine möglichst große Anzahl kationischer Gruppen elektrostatische Bindungen eingehen.

Zur Untersuchung des Einflusses der Kationenaustauschkapazität auf die erhaltenen Anionenaustauscher auf Basis von Ionene wurden verschiedene Trägermaterialien synthetisiert. Es wurden unterschiedliche Kationenkapazitäten auf das Trägermaterial eingeführt und durch anschließende Titration als Reaktionskontrolle die Kationenaustauschkapazität ermittelt. Die eingesetzten Stoffmengen sind in Tabelle 10.9 aufgeführt. Der erhaltene Feststoff wird anschließend bis zur Belegung als wässrige Suspension aufbewahrt.

Belegung des Trägermaterials

Das so erhaltene Trägermaterial wird zur Herstellung eines Anionenaustauschers mit Ionene belegt. Dies erfolgt durch Zugabe einer wässrigen Lösung definierter Ionene zu einer wässrigen Suspension Trägermaterials. Anschließend wird der Rückstand abfiltriert und unter Standardbedingungen zur Konfektionierung zu einer Säule vorbereitet.

Die Belegung von Ionene ist von großer Wichtigkeit zur Herstellung eines Anionenaustauschers. Ionene sind polykationische Ketten. Diese liegen, wie alle Moleküle, in einer bestimmten Konformation vor. Diese Vorzugs-

Tabelle 10.10: Daten der Belegung und Konfektionierung der Anionenaustauscher CIASSP11 und CIASSP14.

<i>ident</i> _{Anionenaustauscher}	CIASSP11	CIASSP14
Trägermaterial	A2T13	A2T13
Menge / g	1,50	1,50
Zugabe 6-6-Ionene / mg	500	500
Belegungstemperatur / K	298	343
Equilibrierungszeit / min	30	30
Packeluent	7,5 mmol L ⁻¹ Na ₂ CO ₃	7,5 mmol L ⁻¹ Na ₂ CO ₃
Packdruck / bar	320	320
Packvolumen / ml	150	150
Entspannungszeitraum / min	30	30
Einlaufzeit / min	120	120

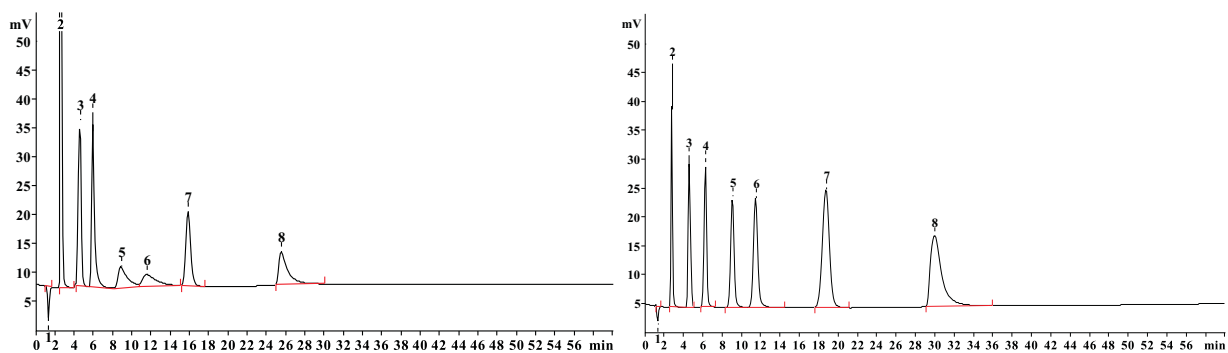


Abbildung 10.29: Chromatogramme der Trennung anorganischer Anionen auf den Anionenaustauschern CIASSP11 und CIASSP14 im direkten Vergleich. Links: CIASSP11, hergestellt durch Belegung mit Ionene bei Raumtemperatur. Rechts: CIASSP14, hergestellt durch Belegung mit Ionene bei 343 K. Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 1,0 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat/ 3,0 mmol L⁻¹ Natriumhydrogencarbonat, Flussrate: 0,8 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm. 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Chlorid, 4 - Nitrit, 5 - Bromid, 6 - Nitrat, 7 - Phosphat, 8 - Sulfat.

konformation ist nicht unbedingt die thermodynamisch günstigste zur Benetzung einer geladenen Oberfläche. Eine Konformationsänderung der in wässriger Lösung vorliegenden Ionene hin zu einer Konformation auf einer geladenen Oberfläche wird durch eine erhöhte Temperatur begünstigt.

Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigen die Abhängigkeit der Belegungstemperatur auf die erhaltenen Anionenaustauscher. Dazu wurden identische Belegungsbedingungen gewählt, die sich nur durch die Zugabetemperatur unterscheiden. Die gewählten Temperaturen waren 298 und 343 K. Die Belegung und Konfektionierung fand nach den Angaben in Tabelle 10.10 statt. Um sicherzustellen, dass die Belegung durch die Ionene vollständig abgeschlossen war, wurden die Belegungsbedingungen 30 Minuten aufrecht erhalten. Dieser Zeitraum wird Equilibrierungszeit genannt. Anschließend wurden die so erhaltenen Anionenaustauschermaterialien unter identischen Bedingungen zu Säulen zum Einsatz in der Ionenchromatographie konditioniert und durch Anionenchromatographie charakterisiert.

Die so erhaltenen Chromatogramme sind in Abbildung 10.29 gezeigt. Der Anionenaustauscher, der bei 298 K belegt wurde, zeigt eine deutlich geringere Retentionszeit für alle untersuchten Anionen. Insbesondere ist dies für Phosphat und Sulfat ersichtlich. Zudem zeigen sich hohe Asymmetrien für die leicht polarisierbaren Anionen wie Bromid, Nitrat und ebenfalls für Sulfat. Die Asymmetrie der leicht polarisierbaren Anionen deutet auf eine uneinheitliche Belegung des Trägermaterials hin. Wie auch bei den pellicularen Latexanionenaustauschern gezeigt, scheinen Asymmetrien dieser beiden Anionen immer dann aufzutreten, wenn die vorherrschende La-

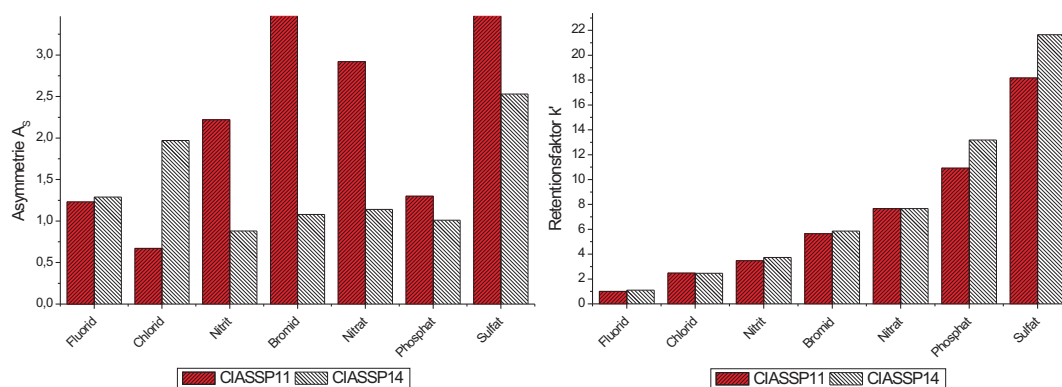


Abbildung 10.30: Signalasymmetrien A_S und Retentionsfaktoren k' für die Standardanionen auf den Anionenaustauschern CIASSP11 und CIASSP14 im direkten Vergleich.

dungsumgebung des Anionenaustauschers nicht einheitlich ist. Dass die Asymmetrien der leicht polarisierbaren Anionen nicht durch π - π -Wechselwirkungen begründet werden können, zeigt sich auch bei diesem Anionenaustauschertyp sehr deutlich. Nicht nur dadurch, dass bei erhöhter Belegungstemperatur diese nicht mehr auftreten; auch in Fällen aromatischer Ionene sind keine Asymmetrien erkennbar.

Die hier ersichtlichen Asymmetrien sind darin begründet, dass die Belegung der Oberfläche, bedingt durch die geringe Belegungstemperatur, nicht einheitlich verläuft. Die Ionene belegen die Oberfläche. Dies geschieht durch elektrostatische Wechselwirkungen. Dennoch ist die Energie, die zur konformativen Strukturänderung benötigt wird, sowie die Energie, die erforderlich ist, um benachbarte Ioneneketten aus einer für das Ionene ungünstigen Lage zur vollständigen Belegung zu verdrängen, zu gering, um eine homogene Belegung in Bezug auf gleichartige Ladungsumgebung zu erreichen. Es entstehen somit inhomogene Ladungsumgebungen der quartären Ammoniumgruppen, die zu Asymmetrien der leicht polarisierbaren Anionen führen, ähnlich wie bei konventionellen pellicularen Anionenaustauschern[239].

Die Asymmetrie von Sulfat, die auch in geringerem Maße bei höheren Belegungstemperaturen auftritt, kann damit nicht erklärt werden. Dennoch scheint diese typisch für Anionenaustauscher auf Basis von Ionenen zu sein. Sulfat erscheint auf allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten agglomerierten Ionenesäulen als zumindest leicht getailtes Signal. Dies ist daher sehr ungewöhnlich, da dieser Typ von Anionenaustauscher ansonsten exzellente Symmetrien zeigt. Dies gilt sowohl für anorganische, als auch für organische Anionen und Kohlenhydrate. Die einzige Erklärungsmöglichkeit, die in Betracht kommt, ist die Elektroselektivität, die diese Materialien in Bezug auf Sulfat besitzen können. Allerdings wirkt dieser Effekt üblicherweise nur bei C2- und C3-Abständen der quartären Ammoniumgruppen. Die Asymmetrie des Sulfatsignals lässt ebenfalls vermuten, dass es sich hier um eine inhomogene Wechselwirkungsumgebung handelt. Allerdings kann dieser Effekt nicht durch intramolekulare Ladungseinheiten hervorgerufen werden, da diese feste Abstände besitzen und im Falle des 6-6-Ionenes auch zu groß sind. Es kann demnach nur eine Folge intermolekularer Wechselwirkung sein. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht weiter untersucht.

Die ermittelten Asymmetrien und Retentionsfaktoren sind in Abbildung 10.30 gegenüber gestellt. Im Falle der Asymmetrien beobachtet man für die untersuchten Anionen die oben beschriebenen Effekte. Chlorid zeigt zusätzlich bei erhöhten Belegungstemperaturen eine erhöhte Asymmetrie. Diese ist allerdings nicht signalbedingt und somit nicht durch das Trägermaterial zu begründen. Chlorid koeluiert mit Carbonat. Carbonat ist ein Systemsignal, dessen Retentionszeit sich durch Veränderung der Elutionsbedingungen frei verschieben lässt. Das verwendete Elutionssystem war $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat und $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumhydrogencarbonat und wurde für alle Untersuchungen verwendet. Daher wird in allen Messungen eine erhöhte Asymmetrie des ansonsten symmetrischen Chloridsignals beobachtet. Bedingt durch diesen Umstand ist die beobachtete Trennleistung von Chlorid geringer.

Tabelle 10.11: Trennleistungsdaten der Säulen CIASSP11 und CIASSP14, Funktionalisierung durch 6-6-Ionene, Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 1,0 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat/ 3,0 mmol L⁻¹ Natriumhydrogencarbonat, Flussrate: 0,8 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm, Kapazität des Trägermaterials: 10 µequiv g⁻¹.

CIASSP11	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	2,66	4,62	5,93	8,84	11,54	15,84	25,51
Trennleistung / TP m ⁻¹	25800	10142	20414	4091	2670	45126	32763
Asymmetrie A _S	1,23	0,67	2,22	3,81	2,92	1,30	4,25
Retentionsfaktor k'	1,00	2,48	3,46	5,65	7,67	10,92	18,18
Selektivitätskoeffizient	4,84	2,52	3,02	1,32	2,48	8,39	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$							
CIASSP14	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	2,79	4,57	6,28	9,06	11,46	18,74	29,98
Trennleistung / TP m ⁻¹	23042	17750	27434	30217	29407	30771	29916
Asymmetrie A _S	1,29	1,97	0,88	1,08	1,14	1,01	2,53
Retentionsfaktor k'	1,11	2,46	3,74	5,85	7,67	13,18	21,66
Selektivitätskoeffizient	5,64	3,85	5,10	3,38	6,89	6,74	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$							

Der bei 298 K hergestellte Anionenaustauscher zeigt für fast alle Anionen höhere Asymmetrien als der Anionenaustauscher CIASSP14. Auch ist die Retentionszeit und damit die Kapazität geringer, als bei der Vergleichssäule. Daher ist es von Vorteil, die Belegungstemperatur von 343 K beizubehalten.

Eine weitere typische Eigenschaft dieser Art von Anionenaustauscher ist die Selektivität von Fluorid zum Totvolumen. Das Fluoridsignal wird Basislinien getrennt vom Signal des Totvolumens aufgelöst. Die Quantifizierung des Fluorids durch diese Anionenaustauscher ist damit möglich. Im Gegensatz zu pellicularen Anionenaustauschern, bei denen das Fluorid im Totvolumen eluiert, ist die Ladungsanordnung dieses Anionenaustauschers keine dreidimensionale. Das stark hydratisierte Fluorid kann somit in höherem Maße mit den Anionenaustauscherfunktionen wechselwirken und erfährt damit eine größere Retention, so dass es getrennt vom Totvolumen eluiert. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, in welcher Konformation die Ionene auf der Oberfläche des Trägermaterials vorliegen. Würden die Ionene globulisiert vorliegen oder in mehreren Schichten, würde Fluorid, ähnlich wie bei Latexpartikeln, eine dreidimensionale, hohe Ladungsdichte vorfinden. Fluorid würde in diesem Fall im Totvolumen eluieren. Da Ionene daher in gestreckten Ketten auf der Oberfläche vorliegen, wird Fluorid retardiert.

Die ermittelten chromatographischen Daten der Säulen CIASSP11 und CIASSP14 sind in Tabelle 10.11 gezeigt. Die hergestellten Anionenaustauscher auf Basis von Ionenen zeichnen sich durch einen sehr geringen Staudruck aus. Dieser liegt typischerweise für 100x4 mm Säulen im Bereich von 3–6 MPa. Damit sind Säulendimensionen bis 250x4 mm unproblematisch, sowie Flussraten über 2,0 ml min⁻¹.

Eine erhöhte Belegungstemperatur wirkt sich positiv auf die chromatographischen Eigenschaften dieses Typs Anionenaustauschers aus. Die Belegung durch Ionene ist homogener und es resultiert eine erhöhte Retention für alle Analyten. Zudem zeigen die Signale verbesserte Asymmetrien, die im Bereich zwischen 1–2 liegen. Alle Signale sind unter diesen Bedingungen Basislinien getrennt und Fluorid eluiert außerhalb des Totvolumens.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Ein sphärisches Trägermaterial zum Einsatz in der Anionenchromatographie muss einige Bedingungen hinsichtlich der Geometrie erfüllen. Eine chromatographische Trennung verläuft auf sphärischen Partikeln nur

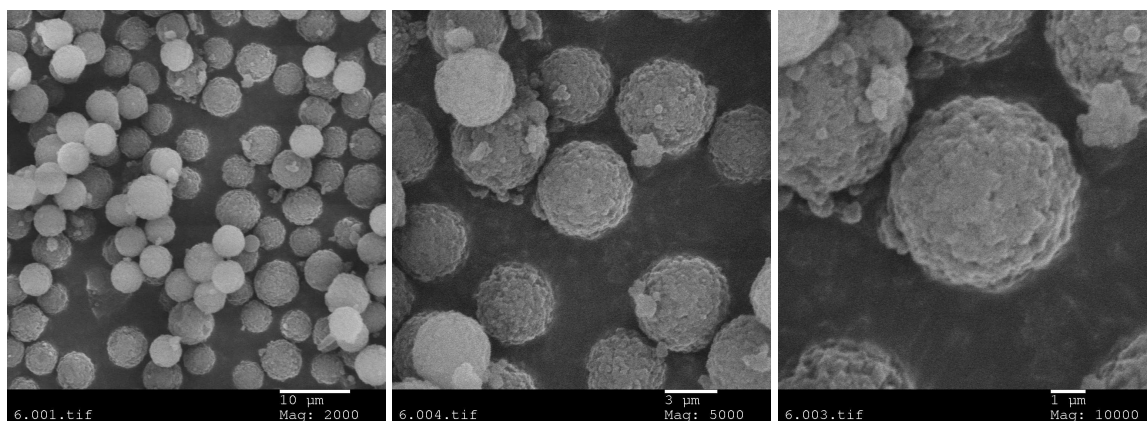


Abbildung 10.31: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Trägermaterials A2T16 zur Herstellung des Anionenaustauschers CIASSP33. Das Trägermaterial besitzt eine Kationenaustauschkapazität von $20 \mu\text{equiv g}^{-1}$. Links: Trägermaterial vor der Beschichtung mit 6-6-Ionene. Mitte und Rechts: Beschichtetes Trägermaterial. Die jeweiligen Vergrößerungen sind 2000-, 5000- und 10000-fach.

dann optimal, wenn das Trägermaterial unimodal ist. Die Größe ist ausschlaggebend für die erhaltene Trennung. Je geringer die Teilchengröße ist, desto kleiner ist die Geometrie des Zwischenkornvolumens und desto besser ist die Trennleistung.

In der gegenwärtigen Anionenchromatographie finden herkömmliche Säulendimensionen Anwendung, die auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Um den Staudruck innerhalb eines tolerablen Bereiches zu halten und eine optimale Trennung zu erhalten, kommen sphärische Partikel mit $4,6 \mu\text{m}$ zum Einsatz. Die Population dieser ist unimodal, so dass diese sich zum Einsatz in der Anionenchromatographie eignen.

Die Größe dieser Partikel kann sich aber ändern. Mit der Größenänderung kann ebenfalls eine Verbreiterung der Populationsverteilung einhergehen. Möglichkeiten dieser Größenzunahme sind meist Beschichtungsreaktion. Solche werden üblicherweise durch nachträgliche Polymerisation erreicht. Auch das Beschichten mit Latexpartikeln führt zu einem Größenanstieg. Bei Beschichtung dieses Trägermaterials mit 200 nm Latexpartikeln werden $5,0 \mu\text{m}$ Partikel erhalten. Die Größenzunahme muss bei der beobachteten Trennung berücksichtigt werden.

Da es sich bei der Belegung mit Ionen ebenfalls um eine Beschichtungsreaktion handelt, ist eine Untersuchung der entstehenden Anionenaustauscherpartikel notwendig. In Abbildung 10.31 sind die Ergebnisse eines ausgewählten Anionenaustauschers auf Basis eines 6-6-Ionenes gezeigt. Rechts ist der Ausgangszustand des Trägermaterials abgebildet. Dieser Partikel ist durch die EVOIII-Methode mit Sulfonsäuregruppen funktionalisiert worden. Die Partikelpopulation ist unimodal und von der erwarteten Größe von $4,6 \mu\text{m}$. Die Funktionalisierung beeinflusst die Partikelgröße nicht. Auch ist die Oberflächenbeschaffenheit, auch Morphologie genannt, identisch mit dem Ausgangsmaterial.

Das verbleibenden Bilder zeigen das EVOIII-Trägermaterial nach der Beschichtung mit Ionen bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Partikel sind von gleicher Größe und nicht agglomert. Dies entspricht dem Idealzustand. Die Beschichtung mit Ionen besitzt demnach keine makroskopische Dimension und verändert die Partikelpopulation nicht. Dies schließt gleichzeitig auch die Globulation der Ionene in gewissen Grenzen aus. Je nach Ionenstärke liegen Ionene globulisiert vor. Innerhalb der Globulen werden die polykationischen Ladungen durch eine Konformation um die verbleibenden Gegenionen bei geringer Ionenstärke ausgebildet. Diese besitzen je nach Größe der Ionene unterschiedliche Ausdehnungen. Ab einer bestimmten Größe wären diese durch die Rasterelektronenmikroskopie abbildbar. Dies ist hier nicht der Fall, da die Ionene auf geladenen Oberflächen bevorzugt als gestreckte Ketten vorliegen.

Die Untersuchung zeigt, dass die Belegung mit Ionen von EVOIII-Trägermaterialien zu für die Anionenchromatographie geeigneten Trägermaterialien führt. Es sind keinerlei Strukturen erkenntlich, die darauf hindeuten, dass die Ionene außerhalb der gestreckten Kettenkonformation vorliegen. Auch ist kein Hinweis ersichtlich, dass Ioneneketten dazu neigen, Quervernetzungen zwischen den Partikeln auszubilden.

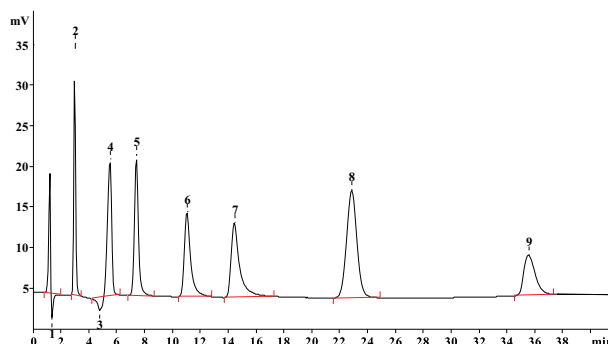


Abbildung 10.32: Chromatogramm der Standardanionen auf der Säule CIASSP13, Funktionalisierung durch 6-6-Ionene, Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 1,0 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat/ 3,0 mmol L⁻¹ Natriumhydrogencarbonat, Flussrate: 0,8 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm. 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Carbonat, 4 - Chlorid, 5 - Nitrit, 6 - Bromid, 7 - Nitrat, 8 - Phosphat, 9 - Sulfat.

Tabelle 10.12: Trennleistungsdaten der Standardanionen auf der Säule CIASSP13, Funktionalisierung durch 6-6-Ionene, Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 1,0 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat/ 3,0 mmol L⁻¹ Natriumhydrogencarbonat, Flussrate: 0,8 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm, Kapazität des Trägermaterials: 5,0 µequiv.

CIASSP13	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	1,63	4,17	6,06	9,68	13,08	21,51	34,18
Trennleistung / TP m ⁻¹	28600	15933	31941	27840	25692	44302	88985
Asymmetrie A _S	1,19	0,64	1,21	1,87	2,41	1,05	1,73
Retentionsfaktor k'	1,20	3,07	4,46	7,12	9,62	15,82	25,13
Selektivitätskoeffizient	2,56	1,45	1,60	1,35	1,64	1,59	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$							

10.2.5 Chromatographische Eigenschaften

Die chromatographischen Eigenschaften eines synthetisierten Anionenaustauscher sind ausschlaggebend für den späteren Einsatz desselben. Daher ist es unabdingbar, diese eingehend zu untersuchen. In diesem und in den folgenden Kapiteln sollen die chromatographischen Eigenschaften der erhaltenen Anionenaustauscher auf Basis von Ionen gezeigt werden.

Zur chromatographischen Untersuchung wurden, sofern nicht gesondert erwähnt, standardisierte chromatographische Bedingungen verwendet.

Abbildung 10.32 zeigt ein Chromatogramm der Säule CIASSP13. Bestimmt wurden ausgewählte anorganische Anionen. Man erkennt, wie schon im Kapitel 10.2.4 auf Seite 291 gezeigt, die hohe Trennleistung der Analyten. Hier ist zusätzlich die Lage des Carbonatsignals gezeigt. Bei diesem Anionenaustauscher koeluiert das Carbonatsignal nicht mit dem des Chlorids. Zudem ist vor dem Totvolumen ein Systemsignal zu erkennen. Dieses Chromatogramm wurde innerhalb der Einlaufzeit der Säule aufgezeichnet. Nachdem diese Art von Ioneneinlaufphase eingelaufen ist, liegt das Carbonatsignal unter dem des Chlorids, während das Systemsignal vor dem Totvolumen nicht mehr zu erkennen ist. In Tabelle 10.12 sind alle ermittelten chromatographischen Daten für die Säule CIASSP13 dargestellt. Typisch für 6-6-Ionene ist die Retentionszeit für Sulfat oder allgemeiner die Kapazität dieser Säulen. Unabhängig von der Kationenkapazität, die nur innerhalb gewisser Grenzen variiert, besitzen alle Anionenaustauscher identische Kapazitäten. Die erhaltene Kapazität liegt innerhalb des, für die suppressierte Anionenchromatographie benötigten, Bereiches.

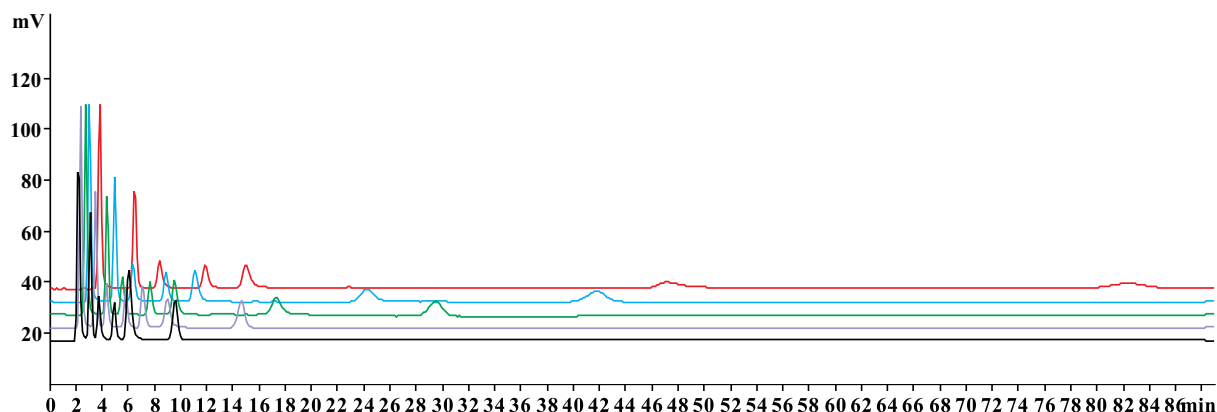


Abbildung 10.33: Temperaturabhängigkeit der Chromatogramme im Bereich von 303–343 K.

Die Asymmetrie, sowie die Retentionsfaktoren entsprechen der schon vorgestellten Säule. Bemerkenswert ist die hohe Trennleistung von Sulfat. Auch dieser Anionenaustauscher zeigt nach der Einlaufphase die erhöhte Asymmetrie, wie beispielsweise CIASSP14. Dies lässt darauf schließen, dass innerhalb der Einlaufphase durch die Änderung des Elutionssystems noch Änderungen der Belegung der Ionene auf der Oberfläche stattfinden. Die Anordnung der Ionene auf der Oberfläche äußert sich allerdings nicht in der absoluten Konzentration der Ionene, sondern nur in deren Anordnung. Der Anionenaustauscher verliert während dieser Phase nicht an Kapazität.

Auch CIASSP13 zeigt eine gute Auflösung zwischen Fluorid und Totvolumen. Die Asymmetrien liegen innerhalb des erwähnten Bereiches und die Trennleistung ist auf hohem Niveau.

Einfluss verschiedener Säulentemperaturen auf die chromatographischen Eigenschaften

Mit der Variation der Temperatur einer chromatographischen Trennung können Selektivitätsveränderungen, aber auch Veränderungen der Trennleistung und anderer chromatographischer Parameter erzielt werden[174]. Auf manchen Anionenaustauschern verändert sich die Selektivität gänzlich, so dass sich durch Temperaturveränderungen verschiedene Trennprobleme lösen lassen. Allerdings ist zu beachten, dass im Umkehrschluss solche Phasen anfällig für Temperaturveränderungen sind, so dass es nötig sein kann, die Temperatur konstant zu halten.

Zur Untersuchungen dieser Abhängigkeit wurde Chromatogramme ausgewählter Anionen der Säule CIASSP40 unter verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckt sich von 303–343 K. Innerhalb dieses Bereiches arbeiten die meisten Säulenthmostaten, unter 303 K kann die Temperatur auf Grund der nicht vorhanden Kühlmöglichkeit in vielen Thmostaten nicht konstant gehalten werden. Oberhalb von 343 K erfolgten keine Messungen, da der hier verwendete Thmostat keine höheren Temperaturen zuließ. Die so erhaltenen Chromatogramme sind in Abbildung 10.33 gezeigt. Man erkennt eine starke Abnahme der Retention aller Anionen. Bei einer Temperatur von 343 K sind nicht mehr alle Anionen Basislinien getrennt und es kommt zur Koelution. Die erhaltene Abhängigkeit der Retentionsfaktoren von der Temperatur ist in Abbildung 10.34 auf der nächsten Seite gezeigt. Alle untersuchten Anionen verlieren an Retention durch die Erhöhung der Temperatur. Allerdings nicht alle im gleichem Maße. Während die monovalenten Anionen und Sulfat, mit Ausnahme der leicht polarisierbaren Anionen, gleichermaßen an Retentionszeit verlieren, zeigt die Temperaturabhängigkeit für die polarisierbaren Anionen eine signifikantere Abhängigkeit. So koeluierten Nitrat und Bromid mit Chlorid und Nitrit bei 343 K. Eine ähnlich starke Abhängigkeit der Retention zeigt auch Sulfat. Dies stellt eine Ausnahme da. Sulfat gewinnt üblicherweise an Retention durch die Erhöhung der Temperatur. Dieses Verhalten ist in der Anionenchromatographie für Sulfat bekannt. Durch die unterschiedlichen Abhängigkeiten der Anionen von der Temperatur ist die Möglichkeit zur Änderung der Selektivität gegeben. Allerdings

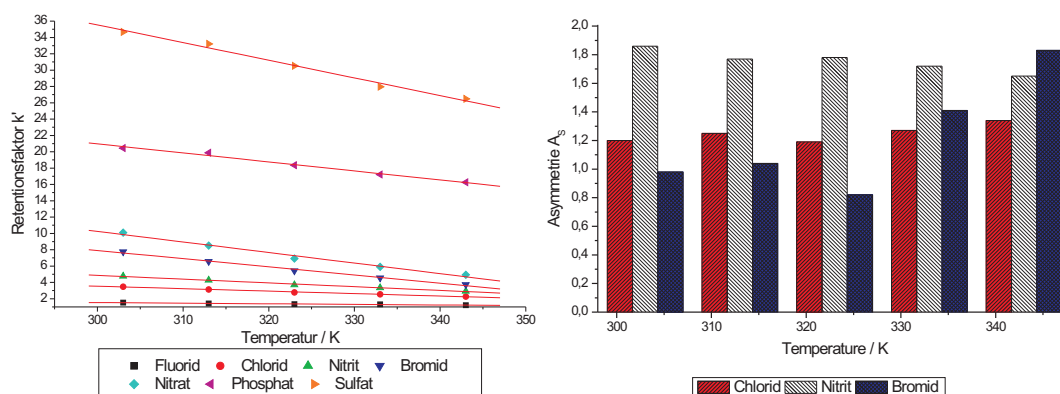


Abbildung 10.34: Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Säule CIASSP40 im Bereich von 303–343 K. Links: Abhängigkeit des Retentionsfaktors. Rechts: Der Einfluss der Temperatur auf die Asymmetrie der erhaltenen Signalsymmetrien ausgewählter Anionen.

zeigen die Anionenaustauscher auf Basis von Ionen innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches keine Selektivitätsänderungen.

In Abbildung 10.34 ist zudem die Abhängigkeit der Asymmetrien ausgewählter Anionen dargestellt. Üblicherweise beobachtet man eine Verbesserung der Signalasymmetrie durch die Erhöhung der Temperatur. Dies ist darin begründet, dass die ionischen Wechselwirkungen mit dem Anionenaustauscher effizienter bei erhöhter Temperatur verlaufen. Innerhalb der gezeigten Anionen ist für Chlorid und Nitrit keine Verbesserung der Symmetrie zu beobachten. Die Asymmetrie von Bromid hingegen scheint ab 333 K zuzunehmen. Dies ist wiederum in der Lage des Carbonatsignals begründet. Das Carbonatsignal verändert durch die Temperatur die Retentionszeit. Dadurch ergibt sich eine höhere Retentionszeit des Carbonats durch eine erhöhte Temperatur, wodurch es ab 333 K zur Koelution mit Bromid kommt, die sich besonders bei 343 K in einer stark asymmetrischen Signalsymmetrie dieses Anions bemerkbar macht. Dieses Verhalten ist allerdings von dem Verwendung findendem Elutionssystem abhängig und somit nicht auf das Anionenaustauschermaterial zurückzuführen.

Innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches lassen sich auf diesen Säulen keine Selektivitätsänderung erzielen. Sulfat zeigt eine ungewöhnliche Abhängigkeit der Temperatur, die sich nicht begründen lässt. Dies ermöglicht aber gleichzeitig den Einsatz dieser Säulen in Chromatographiesystemen, die nicht über einen Säulenthmostaten verfügen.

Untersuchung zur Gültigkeit des Retentionsmodells

Untersuchungen des Retentionsmodells geben Aufschluss darüber, welche Wechselwirkungen bei dem jeweiligen Anionenaustauscher vorherrschen. Untersucht man das Retentionsmodell eines konventionellen pellicularen Latexanionenaustauscher, so zeigen die Geradensteigungen Abweichungen von den theoretischen Werten. So erhält man für diesen Typ Austauscher geringere Geradensteigungen, als dies durch ionische Wechselwirkung allein der Fall wäre. Zudem werden Informationen darüber erhalten, ob einzelne Anionen anderen Wechselwirkungsmechanismen unterworfen sind. Zeigt ein gleichartig geladenes Anion eine deutlich unterschiedliche Geradensteigung, so liegt die Vermutung nahe, dass die Retention nicht allein durch ionische Wechselwirkung hervorgerufen wird. Zu beachten ist dabei, dass die Geradensteigung von zweiwertigen Anionen doppelt so groß ist, wie bei monovalenten. Auch kann man erkennen, dass Phosphat unter den verwendeten chromatographischen Bedingungen nicht dreiwertig, sondern lediglich als divalentes Anion vorliegt. Die meist beobachtete Abweichung dieses Anions von einer idealen linearen Regression ist auf die pH-Wert-Abhängigkeit zurück zu führen. Der Protonierungsgrad dieses Anions ändert sich, wenn ein zu großer Konzentrationsbereich des Eluenten Verwendung findet.

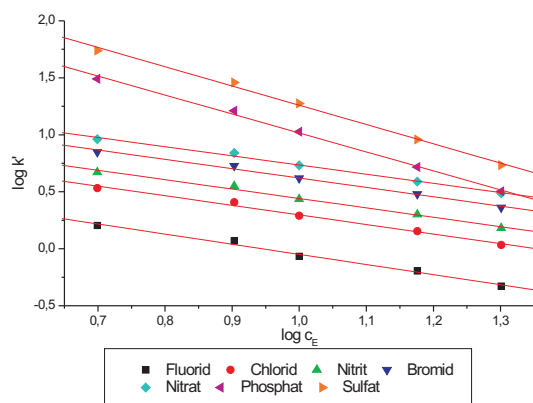


Abbildung 10.35: Einfluss der Eluentkonzentration auf das Retentionsverhalten von sieben anorganischen Anionen. Doppeltlogarithmische Darstellung von k' gegen Eluentkonzentration. Verwendeter Eluent ist Natriumhydrogencarbonat von 5–15 mmol L⁻¹.

Zur Untersuchung des Retentionsmodells wurde die Säule CIASSP40 bei unterschiedlichen Eluentkonzentrationen vermessen. Dazu wurden Chromatogramme ausgewählter anorganischer Anionen injiziert und deren Retentionszeit bestimmt. Als Eluent fand Natriumhydrogencarbonat Verwendung. Der Konzentrationsbereich erstreckte sich von 5–15 mmol L⁻¹. Zu beachten ist, dass sich durch den breiten Bereich des Eluenten nicht nur eine Spezies des Analyten Phosphat bestimmen lässt, da sich der Protonierungsgrad durch den pH-Wert-Unterschied ändert. Durch eine doppeltlogarithmische Auftragung des Retentionsfaktors k' gegen die Eluentkonzentration wird die Geradensteigung erhalten. Dies ist in Abbildung 10.35 gezeigt. Im Gegensatz zu der Untersuchung des Retentionsmodells pellikularer Anionenaustauscher kann Fluorid hier eindeutig bestimmt werden. Das Fluoridsignal ist vom Totvolumen Basislinien getrennt, somit die Retentionszeit eindeutig zu bestimmen. Somit kann auch dieser Analyt zur Bestimmung des Retentionsverhalten herangezogen werden. Man erkennt, dass die monovalenten, sowie auch die divalenten Anionen untereinander dieselbe Steigung aufweisen. Somit ist die Wechselwirkung eine ionische, da die Geradensteigung der Analyten dem Retentionsmodell folgen. Die Auswertung der einzelnen Geradensteigungen ist in Tabelle 10.13 auf der nächsten Seite gezeigt. Als Vergleich dient hier ein pellikularer Anionenaustauscher auf Basis eines EVOIII-sulfonierten Trägermaterials. Dieser besitzt im Vergleich zu einem konventionellen, pellikularen Anionenaustauscher über weitaus weniger gehemmte ionische Wechselwirkungen, was sich in ähnlicheren Werten im Vergleich zur theoretischen Betrachtung des Retentionsmodells auswirkt. Fluorid darf dabei aus oben genannten Gründen nicht verglichen werden. Zudem ist zu bedenken, dass der Eluent bei dieser Untersuchung divalent war. Im Vergleich zur in diesem Kapitel gezeigten Untersuchung sind daher für alle Analyten die Geradensteigungen um den Faktor zwei kleiner.

Für den Anionenaustauscher CIASSP40 zeigt sich eine gute Übereinstimmung der ermittelten Geradensteigungen mit dem Retentionsmodell. Keines der untersuchten Anionen zeigt Abweichungen von dieser Beobachtung, so dass angenommen werden kann, dass es sich in der Majorität um ionische Wechselwirkungen als Retentionsmechanismus handelt. Sulfat zeigt leichte Abweichungen, die sich aber mit der pH-Abhängigkeit der betrachteten Spezies begründen lassen. Die Geradensteigungen der divalenten Anionen sind doppelt so groß, als die der monovalenten Anionen.

Die in diesem Kapitel untersuchten agglomerierten Anionenaustauscher auf Basis von Ionen zeigen rein ionische Wechselwirkungen. Keiner der untersuchten Analyten zeigt nicht ionische Wechselwirkungen. Dies schließt gleichzeitig aus, dass Ionen die Konformation der Ionene während der Trennung beeinflussen, da sich diese Effekte in Änderungen der ermittelten Geradensteigung unabhängig von der Eluentkonzentration äußern müssten.

Tabelle 10.13: Lineare Regression der doppeltlogarithmischen Auftragung von k' gegen die Eluentkonzentration. Oben: Anionenaustauscher CIASSP40 auf Basis eines 6-6-Ionenes von 5,0 bis 15,0 mmol L⁻¹ NaHCO₃. Unten: Pellikularer Latexionenaustauscher A2T7 von 1,0 bis 7,5 mmol L⁻¹ Na₂CO₃.

<i>ident_{Säule}</i> : CIASSP40	Steigung	Achsenabschnitt	Standardabweichung
Fluorid	-0,888	0,839	0,023
Chlorid	-0,840	1,137	0,021
Nitrit	-0,824	1,265	0,020
Bromid	-0,820	1,441	0,020
Nitrat	-0,804	1,539	0,018
Phosphat	-1,664	2,680	0,026
Sulfat	-1,691	2,950	0,030

<i>ident_{Säule}</i> : A2T7	Steigung	Achsenabschnitt	Standardabweichung
Fluorid	-0,295	-0,299	0,024
Chlorid	-0,508	0,594	0,009
Nitrit	-0,513	0,729	0,009
Bromid	-0,530	1,116	0,009
Nitrat	-0,531	1,178	0,009
Phosphat	-1,207	1,917	0,016
Sulfat	-1,179	1,949	0,018

Abhängigkeit der Kationenkapazität auf die Anionenaustauschkapazität

Agglomerierte Anionenaustauscher auf Basis von Ionen sind um Größenordnungen abhängiger von der Kationenaustauschkapazität des Trägermaterials als pellikulare Latexaustauscher. Latexpartikel besitzen durch eine räumliche Dimension die Möglichkeit, mit einem hochgeladenen Trägermaterial elektrostatisch in Wechselwirkung zu treten und, obwohl die anionischen Funktionen in der Lage wären, die kationischen zu kompensieren, Anionenaustauschkapazität zu zeigen. Dies erreichen Latexaustauscher dadurch, dass die zum Anionenaustausch benötigten Ladungen räumlich von denen zur elektrostatischen Bindung getrennt sind. Zur Beschreibung dient das Konzept der räumlichen Ladungstrennung.

Agglomerierte Anionenaustauscher auf Basis von Ionen genügen nicht der Definition der räumlichen Ladungstrennung. Da es sich bei Ionen um eine eindimensionale Kettenstruktur handelt und sie zusätzlich auch noch bestrebt ist, möglichst viele elektrostatische Wechselwirkungen mit den Trägermaterial einzugehen, sind Anionenaustauscher auf Basis von Ionen abhängig von der zur Verfügung stehenden Kationenaustauschkapazität des Trägermaterials. Je weniger Kationenaustauschkapazität auf dem Trägermaterial vorhanden ist, desto mehr quartäre Ammoniumgruppen aus den Ionen stehen dem Anionenaustausch zur Verfügung.

Zur Untersuchung dieses Zusammenhangs wurden verschiedene Trägermaterialien synthetisiert. Die Kationenaustauschkapazität dieser wurde im Bereich von 5–85 $\mu\text{equiv g}^{-1}$ variiert. Die so erhaltenen Trägermaterialien wurden unter identischen Bedingung mit 500 mg 6-6-Ionene belegt und konditioniert. Von den so erhaltenen Anionenaustauschern wurde anschließend die Anionenaustauschkapazität ermittelt. Durch Auftragung der Anionen- gegen die Kationenaustauschkapazität wird das in Abbildung 10.36 auf der nächsten Seite gezeigte Diagramm erhalten. Zusätzlich ist ein 2-6-Ionene untersucht worden. Die Abhängigkeit diese Ionenes ist ebenfalls angegeben.

Man erkennt, dass die Anionenaustauschkapazität im Falle der 6-6-Ionene im untersuchten Bereich nicht von der Kationenaustauschkapazität abhängig ist. Dies widerspricht dem erwarteten Effekt. Die Anionenaustauschkapazität liegt bei allen hergestellten Anionenaustauschern zwischen 20–35 $\mu\text{equiv g}^{-1}$. Es könnte hier zu einem überlagertem Konformationseffekt der Ionene gekommen sein. Bisher wurde angenommen, dass Ionene

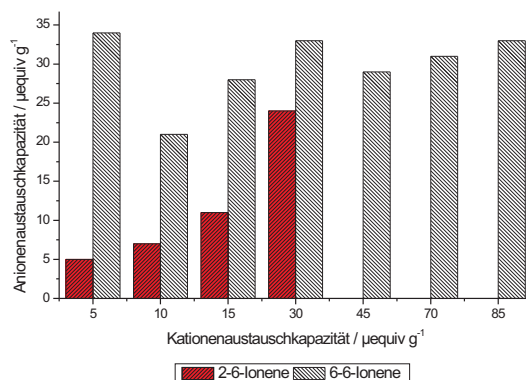


Abbildung 10.36: Einfluss der Kationenaustauschkapazität auf die resultierende Anionenaustauschkapazität bei 2-6- und 6-6-Ionen.

in gestreckten Ketten vorliegen und mit jeder Kationenaustauscherfunktion auf der Oberfläche des Trägermaterials wechselwirken können. Dies steht aber nur in grober Übereinstimmung mit der Realität. Ionene Ketten sind zwar flexibel durch das vorhandene Alkylkettengerüst, allerdings können Ionene gegebenenfalls nicht alle Sulfonsäuregruppen sterisch erreichen, um mit diesen elektrostatisch in Wechselwirkung zu treten. Demnach kann die Kationenaustauschkapazität nicht in linearer Weise mit der Anionenaustauschkapazität korreliert werden.

Im Falle der 2-6-Ionene ergibt sich innerhalb der untersuchten Bereiche von $5\text{--}30\ \mu\text{equiv g}^{-1}$ ein linearer Zusammenhang der resultierenden Anionenaustauschkapazität. Dieser Zusammenhang lässt sich auch nicht eindeutig bestimmen. Allerdings werden für 2-6-Ionene generell niedrigere Kapazitäten untersucht, als für vergleichbare 6-6-Ionene. Gegebenenfalls ist die Kettenlänge der 2-6-Ionene so kurz, dass diese die vorhandene Kationenaustauschkapazität nur verdoppeln können. Da auch die Anionenaustauscher auf Basis von 2-6-Ionen unter chromatographischen Bedingungen stabil sind, kann die Kettenlänge dieser Ionene nur so lang sein, dass nach der elektrostatischen Bindung an eine Sulfonsäuregruppe, nur eine quartäre Ammoniumgruppe für den Anionenaustausch der gesamten Ionene Kette zur Verfügung steht. Dieser Zusammenhang konnte nicht weiter untersucht werden.

Agglomerierte Anionenaustauscher auf Basis von Ionene sind abhängig von den elektrostatischen Eigenschaften des verwendeten Trägermaterials. Allerdings zeigt sich innerhalb eines engen untersuchten Bereiches der Kationenaustauschkapazität kein Zusammenhang zur erhaltenen Anionenaustauschkapazität. Die erhaltenen Anionenaustauschkapazitäten liegen aber innerhalb des Bereiches, der für die suppressierte Anionen chromatographie Bedingung ist. Somit eignen sich die erhaltenen Anionenaustauscher für den Einsatz in der Ionenchromatographie. Das Trägermaterial zur Herstellung muss gewissen Ansprüchen genügen. Die Kationenaustauschkapazität muss aber nur innerhalb gewisser Grenzen konstant gehalten werden.

Einfluss der zugegebenen Ionenmenge auf die Belegung des Trägermaterials

Da die Funktionalisierung des Trägermaterials bei dieser Art Säulen durch die Belegung mit kationischen Ketten erfolgt, ist die erhaltene Anionenaustauschkapazität abhängig von der Ionenmenge. Im Gegensatz dazu wird ein anderes Verhalten von pellicularen Anionenaustauschern auf Basis von Latexpartikeln erwartet. Die zur Verfügung stehende Oberfläche der Sphäre des Trägermaterials kann bis hin zu einer dicht mit Latexpartikeln gepackten Oberfläche funktionalisiert werden. Darüber hinaus ist keine Belegung möglich, da es für weitere Latexpartikel unmöglich ist, die zur elektrostatischen Bindung benötigten Kationenaustauscherfunktionen zu erreichen. Man spricht von einer Einzelschicht (engl. *monolayer*). Daher verhält sich die eingesetzte Latexmenge linear zur erhaltenen Anionenaustauschkapazität bis hin zu einer vollständigen Belegung der Oberfläche. Darüber hinaus wird kein Kapazitätzuwachs beobachtet. Allerdings muss bei Latexaustauschern auch

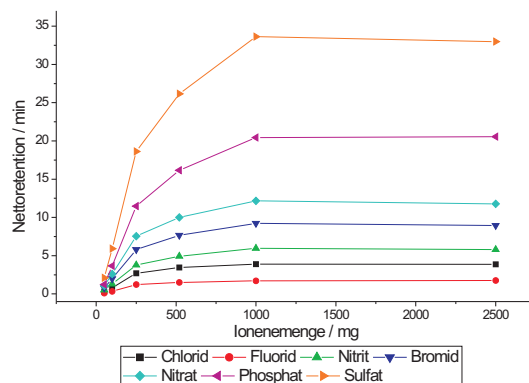


Abbildung 10.37: Einfluss der zugegebenen Ionenmenge auf die resultierende Anionenaustauschkapazität bei 6-6-Iononen.

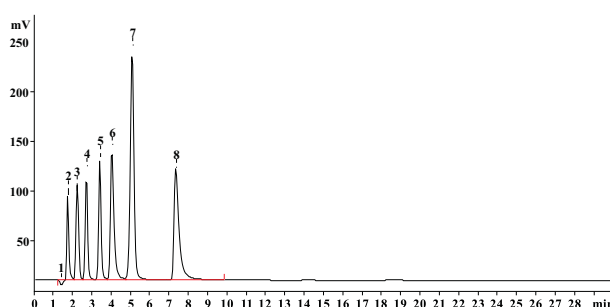


Abbildung 10.38: Chromatogramm der Standardanionen auf der Säule CIASSP31, Funktionalisierung durch 100 mg 6-6-Ionene, Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 1,0 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat/ 3,0 mmol L⁻¹ Natriumhydrogencarbonat, Flussrate: 0,8 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm. 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Chlorid, 4 - Nitrit, 5 - Bromid, 6 - Nitrat, 7 - Phosphat, 8 - Sulfat.

die Oberfläche homogen bedeckt werden, da sonst durch Inhomogenitäten des makroskopischen Anionenaustauschers die Trennleistung sinkt.

Agglomerierte Anionenaustauscher auf Basis von Iononen sollten ein ähnliches Verhalten zeigen. Zumindest ab einer gewissen Konzentration können sich keine weiteren Ionene mehr auf der Oberfläche durch elektrostatische Bindung fixieren. Im Gegensatz dazu ist die Belegung mit geringeren Mengen Ionene möglich. Durch langsame Zugabe von Ionene sollten sich bei erhöhter Temperatur die Ionene gleichmäßig anordnen. Allerdings verfügen Ionene über einen weiteren Mechanismus, die den Latexpartikel im Gegensatz dazu nicht zur Verfügung steht. Ioneneketten müssen sich nicht mit der maximal zur Verfügung stehenden Länge auf der Oberfläche des Trägermaterials befinden. Stehen Sulfonsäuregruppen in Konkurrenz mit anderen Teilen der Kette oder mit anderen Ioneneketten, so ist es denkbar, dass diese Schlaufen ausbilden. Unter Schlaufen versteht man eine Konformation der Kette, die von der Oberfläche absteht, und nur an den beiden Enden auf der Oberfläche gebunden ist. Somit ist der Zusammenhang zwischen zur Belegung angebotenen Ionene und erhaltener Anionenaustauschkapazität nicht zwingend linear.

Um den Zusammenhang zwischen zugegebener Ionenmenge und erhaltener Anionenaustauschkapazität zu untersuchen, wurde ein definiertes Trägermaterial mit verschiedenen Mengen 6-6-Ionene umgesetzt. Die so erhaltenen Anionenaustauscher wurden identisch konfektioniert und die erhaltenen Säulen in der Ionenchromatographie untersucht. Die Kapazität der Säulen wurde titrimetrisch bestimmt. Der Zusammenhang zwischen zugegebener Ionenmenge und erhaltener Anionenaustauschkapazität ist in Abbildung 10.37 gezeigt. Ab einer Belegung mit 1000 mg Ionene ist die erhaltene Anionenaustauschkapazität konstant. Man erhält auch durch

Tabelle 10.14: Trennleistungsdaten der Standardanionen auf der Säule CIASSP31, Funktionalisierung durch 100 mg 6-6-Ionene, Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 1,0 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat/ 3,0 mmol L⁻¹ Natriumhydrogencarbonat, Flussrate: 0,8 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm, Kapazität des Trägermaterials: 20 μ equiv g⁻¹.

CIASSP13	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	2,71	3,20	3,68	4,37	4,99	6,05	8,30
Trennleistung / TP m ⁻¹	37256	24936	46208	62576	37136	47802	46264
Asymmetrie A _S	1,77	1,24	1,01	1,23	2,04	1,00	2,60
Retentionsfaktor k'	0,14	0,34	0,55	0,84	1,10	1,54	2,49
Selektivitätskoeffizient	2,36	2,06	3,42	2,53	3,47	6,08	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$							

weitere Zugabe von Ionene keine Zunahme der Retentionszeit für die einzelnen Analyten. Bemerkenswert ist auch der Umstand, dass die erhaltene Retention der Analyten bei geringen Belegungen schnell steigt, um dann konstant zu verbleiben. Die Abhängigkeit der zugegebenen Ionenmenge auf die Anionenaustauschkapazität ist nicht linear. Dennoch lässt sich die Anionenaustauschkapazität frei innerhalb der gezeigten Retentionszeiten einstellen. Als Beispiel ist in Abbildung 10.38 auf der vorherigen Seite ein Chromatogramm des Anionenaustauschers CIASSP31 gezeigt. Zur Belegung dieser Säule wurden 100 mg 6-6-Ionene verwendet. Das Chromatogramm zeigt die Trennung ausgewählter anorganischer Anionen, deren Trennung trotz der niedrigen Retentionszeit vollständig ist. Die Auflösung von Fluorid zum Totvolumen ist vorhanden und die Signale besitzen eine sehr gute Symmetrie. Die ermittelten chromatographischen Daten sind in Tabelle 10.14 gezeigt. Der erhaltene Anionenaustauscher besitzt sehr gute Trenneigenschaften für die untersuchten Anionen. Im Falle einer nicht vollständigen Belegung einer Latexsäule beobachtet man vor allem schlechte Trennleistungen durch hohe Asymmetrien aller Signale. Dies ist darin begründet, dass durch die makroskopische Dimension eines Latexpartikels eine Fehlstelle innerhalb der Einzelschicht auf der Oberfläche eines Trägermaterials zu Inhomogenitäten der Kugelpackung führen kann. Das Zwischenkornvolumen ist dadurch nicht mehr einheitlich, so auch die Diffusionswege. Im Gegensatz dazu verhalten sich Ionenesäulen anders. Durch die Verringerung der Menge an belegtem Ionene ordnen sich die Ionene neu an, begünstigt durch erhöhte Temperaturen[242]. Dadurch entstehen keine Inhomogenitäten, sondern nur eine verringerte Anionenaustauschkapazität. Daher arbeiten diese Säulen auch bei nicht maximaler Belegung unter hoher Trennleistung. Dies ist an den chromatographischen Eigenschaften zu erkennen. Die Trennleistung liegt auf hohem Niveau, die erhaltenen Asymmetrien im Bereich zwischen 1–2. Die ausgewählten Analyten eluieren dabei innerhalb von acht Minuten.

Die Anionenaustauschkapazität dieser Anionenaustauscher lässt sich innerhalb eines gewissen Bereiches frei regulieren, wenn auch der Zusammenhang ein nicht linearer ist. Ab der Sättigung mit Ionene lässt sich keinerlei Erhöhung der Kapazität dieser Säulen erreichen, die resultierende Anionenkapazität stagniert. Eine verringerte Belegung mit Ionene führt nicht zu einer Verschlechterung der Trennleistung, sondern nur zu verkürzten Retentionszeiten. Die Belegung mit Ionene stellt eine optimale Methode dar, um die Anionenkapazität dieser Anionenaustauscher zu steuern.

Einfluss polarer und aromatischer Spacer

Die Selektivität wird maßgeblich von der chemischen Umgebung der quartären Ammoniumgruppen bestimmt. Üblicherweise werden in der Anionenchromatographie quartäre Ammoniumgruppen mit unterschiedlichen Alkylsubstituenten verwendet. Es sind allerdings auch allylische Substituenten für diese funktionellen Gruppen bekannt. Meist finden Ethoxy- oder Methoxygruppen Verwendung. Durch die sukzessive Substitution dieser erhöht sich die Polarität der Anionenaustauscherfunktion. Dadurch steigt die Hydrophilie. Dies bedingt, dass divalente Anionen, wie Sulfat und Phosphat, eine stärkere Retention erfahren. Allylische Gruppen stehen unter Verdacht, gezielt auf das Retentionsverhalten leicht polarisierbarer Anionen zu wirken.

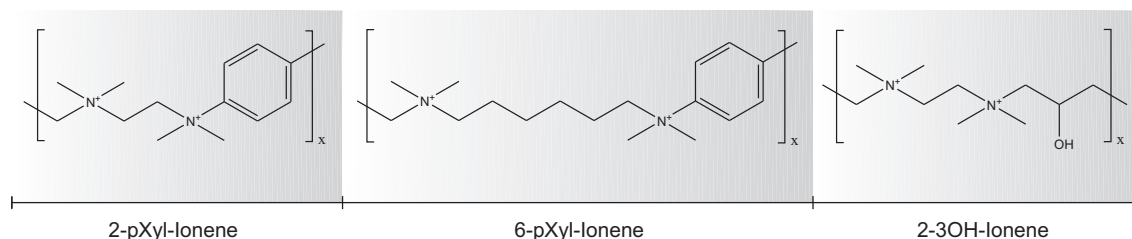


Abbildung 10.39: Strukturformeln verschiedener polarer und aromatischer Ionene zur Herstellung von Anionenaustauschern.

Bei Ionenen als funktionelle Gruppen ist die Synthese unterschiedlicher chemischer Umgebungen zwar möglich, aber präparativ von anderer Herkunft. Daher unterliegen diese Klasse funktioneller Gruppen anderen Beschränkungen in Bezug auf die Möglichkeit, funktionelle Gruppen einzuführen. Synthetisch lassen sich durch einfache Mittel die Kettenlängen zwischen den quartären Ammoniumgruppen variieren, sofern die Edukte dafür vorhanden sind. Je länger die Kettenlänge ist, desto weniger Edukte sind bekannt. Durch die Kettenlänge kann die Hydrophilie beeinflusst werden. Dies wurde allerdings in dieser Arbeit nicht eingehend untersucht. Eine weitere Möglichkeit wäre es, sekundäre Diamine zur Synthese von Ionenen einzusetzen, die über, von Methylgruppen abweichende, andere Funktionen verfügen. Diese Diamine sind zwar bekannt, dennoch nicht kommerziell erhältlich. Im Gegensatz dazu sind sehr viele Dihalogenverbindungen erhältlich, die nicht über ein Alkylgerüst verfügen. Meist kommen hier die Dichlorverbindungen zum Einsatz, die an Aromaten gebunden sind. Auch sind 2-Hydroxy-propyl-Verbindungen erhältlich. Im Falle der aromatischen Ketten erhält man formal einen C4-Abstand zwischen den quartären Ammoniumgruppen mit aromatischem Charakter. Im Falle der 2-Hydroxy-propyl-Komponente erhält man für beide quartäre Ammoniumgruppen formal eine des Ethoxy-Substituenten des DMEA ähnliche Umgebung. Durch Umsetzung dieser Komponenten mit Diaminen werden die in Abbildung 10.39 gezeigten Verbindungen erhalten. Es wurden für das *n*-pXyl-Ionene nicht nur die üblicherweise verwendete C6-Kettenlänge synthetisiert, sondern auch der C2-Abstand. Allerdings zeigt sich, dass C2-Abstände für die Synthese von Anionenaustauschern auf Basis von Ionenen die kürzeste Kettenlänge von entscheidender Bedeutung ist. Beinahe alle 2-*m*-Ionene zeigen nur eine sehr geringe Retention für alle Analyten in einer chromatographischen Trennung. Die Anionenaustauschkapazität ist so gering, dass keine Trennung der Analyten stattfindet. Dieser Fall wird auch für das 2-pXyl-Ionene beobachtet. 2-3OH-Ionene verhält sich dementsprechend. Das 6-3OH-Ionene konnte aus synthetischen Gründen nicht erhalten werden.

Kurze Kettenlängen scheinen die Anionenaustauschkapazität negativ zu beeinflussen. Dieser Fall wurde auch für die 2-6-Ionene beobachtet, die weitaus weniger Kapazität zeigten, als die entsprechenden Vertreter der 6-6-Ionene. Der Grund hierfür ist nicht bekannt. Allerdings könnten sich die quartären Ammoniumgruppen, die über einen C2-Abstand verfügen, paarweise elektrostatisch in näherer Umgebung zu einer bindenden Sulfonsäuregruppe befinden. Dies würde den Anionenaustausch stark behindern. Allerdings müsste für den Fall, dass alle quartären Ammoniumgruppen durch elektrostatische Bindung mit dem Trägermaterial nicht für den Anionenaustausch zur Verfügung stehen, nicht nur eine hohe Kationenaustauschkapazität vorhanden sein. Zusätzlich müssten die Sulfonsäuregruppen auf der Oberfläche noch so lokalisiert sein, dass das im Aktionsradius eingeschränkte Kettengerüst des Ionen diese auch zur elektrostatischen Bindung nutzen könnte[243]. Dieser Fall ist unwahrscheinlich, allerdings bevorzugt durch die freie Beweglichkeit der Sulfonsäuregruppen, die durch die EVOIII-Methode eingeführt wurden. Diese befinden sich nicht im starren Aromatengerüst, sondern sind durchaus durch den Spacer ihrerseits frei beweglich. Dieser Fall konnte nicht näher untersucht werden.

Das hier chromatographisch untersuchte 6-pXyl-Ionene besitzt einen C6-Spacer und einen Aromaten als Spacer. Der aromatische Charakter dieses Ionen sollte Einfluss auf die Selektivität der Trennung anorganischer Anionen zeigen. In der Literatur werden die Kombination aus Austauscherfunktion und aromatischem Gerüst zur Erklärung der Asymmetrie leicht polarisierbarer Anionen herangezogen. Postuliert wird eine Kombination aus elektrostatischer Wechselwirkung eines leicht polarisierbaren Anions und aromatischer π - π -Wechselwirkung[129, 32]. Dieses Postulat konnte in der Literatur bislang nicht widerlegt werden, da es bisher

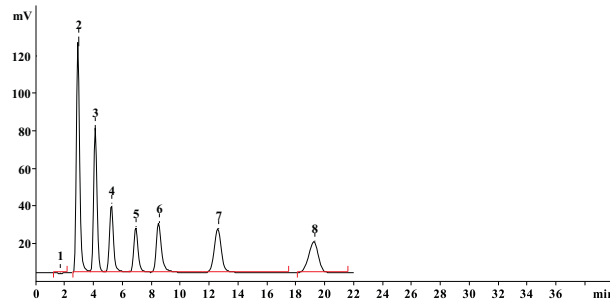


Abbildung 10.40: Chromatogramm der Standardanionen auf der Säule CIASSP41, Funktionalisierung durch 500 mg 6-pXyl-Ionene, Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 1,0 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat/ 3,0 mmol L⁻¹ Natriumhydrogencarbonat, Flussrate: 0,8 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm. 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Chlorid, 4 - Nitrit, 5 - Bromid, 6 - Nitrat, 7 - Phosphat, 8 - Sulfat.

Tabelle 10.15: Trennleistungsdaten der Standardanionen auf der Säule CIASSP41, Funktionalisierung durch 500 mg 6-pXyl-Ionene, Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 1,0 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat/ 3,0 mmol L⁻¹ Natriumhydrogencarbonat, Flussrate: 0,8 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm, Kapazität des Trägermaterials: 18 µequiv g⁻¹.

CIASSP13	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	1,23	2,43	3,55	5,24	6,81	10,91	17,56
Trennleistung / TP m ⁻¹	8653	15157	19382	28021	30527	32598	38673
Asymmetrie A _S	1,34	1,32	1,22	1,36	1,69	1,02	0,86
Retentionsfaktor k'	0,72	1,43	2,09	3,08	4,01	6,42	10,33
Selektivitätskoeffizient	1,98	1,46	1,48	1,30	1,60	1,61	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$							

unmöglich war, geeignete Anionenaustauscher zu entwickeln, mit denen die Untersuchung möglich gewesen wäre. Das 6-pXyl-Ionene als Funktionalisierung eines Anionenaustauschers stellt hierbei eine weitere Möglichkeit im Rahmen dieser Arbeit dar, um dieses Postulat zu widerlegen.

Zur Untersuchung des Einflusses aromatischer Spacer wurde ein Anionenaustauscher mit dem 6-pXyl-Ionene konfektioniert und chromatographisch untersucht. Das erhaltene Chromatogramm ist in Abbildung 10.40 gezeigt. Das Chromatogramm zeigt die Trennung ausgewählter anorganischer Anionen. Die Trennung erfolgt innerhalb von 20 Minuten. Die Anionenaustauschkapazität ist geringer, als die der 6-6-Ionene. Dies ist darin begründet, dass der aromatische Spacer eine kürzere Kettenlänge aufweist, als die der 6-6-Ionene. Die Trennung aller Analyten erfolgt Basislinien getrennt und Fluorid ist vom Totvolumensignal aufgelöst. Die ermittelten chromatographischen Daten sind in Tabelle 10.15 dargestellt. Die Trennleistung aller Analyten liegt auf hohem Niveau. Die ermittelten Asymmetrien liegen alle unterhalb von zwei. Dies stellt ein exzellentes Ergebnis dar. Betrachtet man die leicht polarisierbaren Anionen näher, so fällt auf, dass diese fast ideal symmetrische Signale aufweisen. Demnach hat der aromatische Spacer keinen Einfluss auf die Asymmetrie der Signale polarisierbarer Anionen. Es scheint zu keinerlei sekundärer Wechselwirkung zu kommen, die sich in der Asymmetrie der polarisierbaren Anionen auswirkt. Anscheinend verfügen selbst Ionene mit aromatischen Spacern auf aromatischen Trägermaterial, das mit aromatischen Sulfonsäuregruppen funktionalisiert ist, nicht über die Möglichkeit, π - π -Wechselwirkungen einzugehen. Dies widerlegt dem in der Literatur angeführten Postulat.

Ein Vergleich zwischen 6-pXyl-Ionene und 6-6-Ionene in Bezug auf Asymmetrie und Retentionsfaktor ist in Abbildung 10.41 auf der nächsten Seite gezeigt. Die Asymmetrie des 6-pXyl-Ionenes im Vergleich zu der Säule CIASSP13, funktionalisiert mit 6-6-Ionene, liegt auf dem gleichem niedrigen Niveau, größtenteils mit Vorteilen

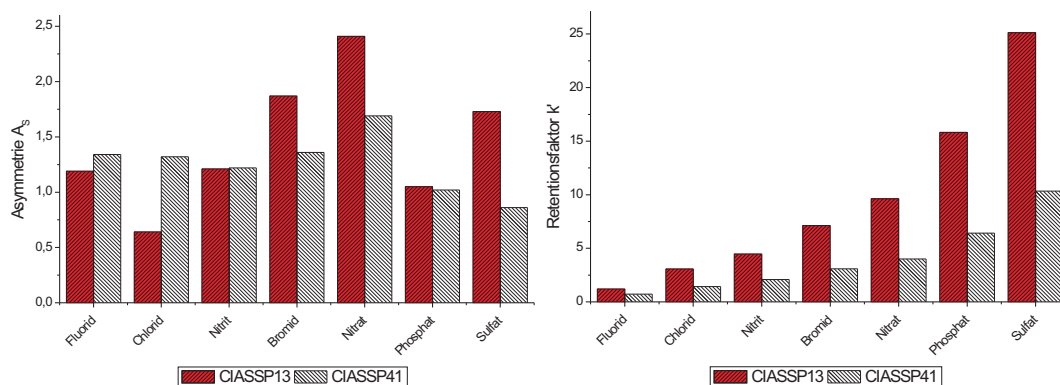


Abbildung 10.41: Vergleich der Signalasymmetrien und des Retentionsfaktoren auf den Säulen CIASSP13 und CIASSP41. Links: Signalasymmetrie A_s . Rechts: Retentionsfaktor k' .

für das 6-pXyl-Ionene. Chlorid zeigt ein wesentlich symmetrischeres Signal, dies ist wiederum nicht auf das Säulenmaterial, sondern auf die Lage des Signals für Carbonat zurückzuführen. Die Lage des Carbonatsignals kann durch die Wahl eines anderen Elutionssystems verschoben werden, so dass die Symmetrien vergleichbar sind. Besonders für die polarisierbaren Anionen, wie Bromid und Nitrat, zeigt das aromatische Ionene Vorzüge. Die Asymmetrien gerade dieser Signale sind besonders symmetrisch. Auch für Sulfat zeigt dieses Ionene eine geringere Asymmetrie. Diese kann bisher allerdings nicht vollständig erklärt werden, allerdings wird vermutet, dass die Asymmetrie des Sulfats durch intermolekulare elektrostatische Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Dieser Effekt könnte besonders bei sperrigen Ketten, wie die der aromatischen Ionene, unterdrückt sein.

Der direkte Vergleich der Retentionsfaktoren hingegen zeigt keine Unterschiede. Durch die verringerte Anionenaustauschkapazität der kürzeren, aromatischen Kette verringern sich die Retentionsfaktoren. Allerdings ist keine Selektivitätsveränderung durch aromatische Ionene zu beobachten. Die Selektivität bleibt unverändert durch den Einsatz aromatischer Spacer.

Aromatische Spacer zum Aufbau von Ionene Ketten zeigen keine Selektivitätsänderungen auf die Trennung anorganischer Anionen. Die Retentionsleistung ist durch die etwas kürzere Kettenlänge verringert. Die Signalsymmetrien sind exzellent, teilweise besser als bei rein alkylierten Ketten. Daraus lässt sich schließen, dass aromatische Systeme, selbst in Verbindung mit elektrostatischen Wechselwirkungen, nicht zu π - π -Wechselwirkungen führen. Zudem scheint das aromatische Grundgerüst durch die sperrige Dimension intermolekulare Wechselwirkungen von Anionen zu unterdrücken. Im speziellen Falle der Ionene die Möglichkeit der intermolekularen, elektrostatischen Wechselwirkung mit Sulfat, die sich in einer asymmetrischen Signalsymmetrie äußert. Aromatische Ionene sind daher für den Einsatz agglomerierter Anionenaustauscher auf Basis von Ionen uneingeschränkt einsetzbar.

Trennverhalten organischer Analyten

Die Anionenchromatographie umfasst nicht nur die Trennung von anorganischen Anionen, sondern auch Trennungen organischer Analyten. Ein weites Anwendungsgebiet der Trennung von Anionen ist die der Qual- und Quantifizierung organischer Säuren. Diese eignen sich gut für die Anionenchromatographie, da unter den vorherrschenden Bedingungen der suppressierten Anionenchromatographie organische Säuren weitestgehend deprotoniert, demnach ionisch, vorliegen. Somit erfolgt die Trennung auf Grund der elektrostatischen Wechselwirkung durch das Anionenaustauschermaterial. Die Detektion kann ebenfalls durch einen Leitfähigkeitsdetektor durchgeführt werden, da die Äquivalentleitfähigkeit kleiner organischer Säuren hoch ist.

Die Trennung organischer Säuren stellt ein Problem in der Anionenchromatographie in Bezug auf die Selektivität dar. Viele organische Säuren besitzen ein identisches Retentionsverhalten auf einem Anionenaustauscher.

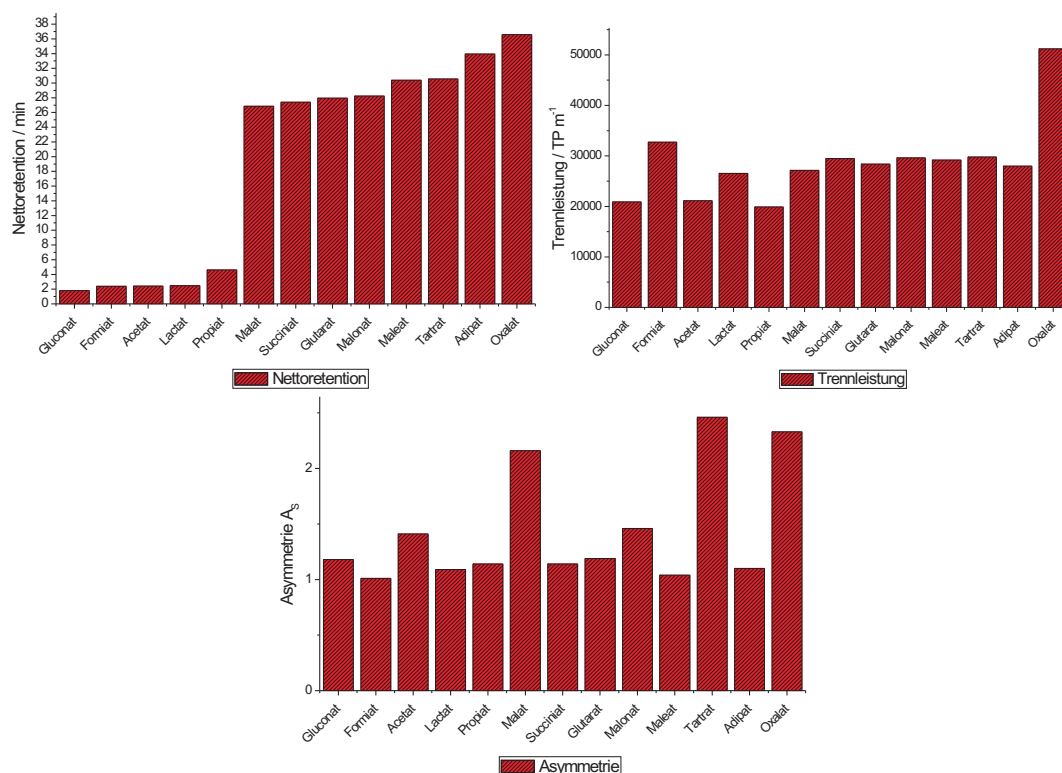


Abbildung 10.42: Schematisch Darstellung der isokratischen Trennung von Kohlenhydraten auf der Säule CIASSP14, Funktionalisierung durch 6-6-Ionene, Kationenaustauschkapazität des Trägermaterials: $10 \mu\text{equiv g}^{-1}$. TemperaturSäule: 303 K, Eluent: $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat/ $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumhydrogencarbonat, Flussrate: $0,8 \text{ ml min}^{-1}$, Säulendimension: $100 \times 4 \text{ mm}$.

Daher kommt zur Trennung meist die Gradiententechnik zum Einsatz, die einen höheren apparativen Aufwand erfordert. Nicht nur das Eluentfördersystem muss Gradienten kontrolliert steuern können, die Suppressortechnik muss ebenfalls kompatibel sein. Üblicherweise erkennt man Gradienten an der steigenden oder fallenden Basislinienhöhe eines chromatographischen Laufs. Dies erschwert die Quantifizierung der erhaltenen Signale. Zudem besitzt die Gradiententechnik einen gravierenden Nachteil. Zwischen den einzelnen chromatographischen Messungen wird Zeit zur Regeneration des Anionenaustauschers benötigt. Je größer der benutzte Gradient war, desto länger ist die Regenerationszeit. Daher ist es von Vorteil, einen Anionenaustauscher zu entwickeln, der unter isokratischen Bedingungen in der Lage ist, organische Analyten zu trennen.

Die Untersuchung der Trenneigenschaften organischer Säuren wurde mit der Säule CIASSP14 durchgeführt. Es handelt sich um eine agglomerierte Säule auf Basis eines 6-6-Ionenes. Die Einzelmessungen der organischen Analyten wurden unter isokratischen Bedingungen aus obiger Überlegung durchgeführt. Eine schematische Darstellung der isokratischen Trennung organischer und anorganischer Analyten ist in Abbildung 10.42 gezeigt. Das Elutionsverhalten organischer und anorganischer Analyten zeigt, dass auf den Anionenaustauschern auf Basis von Iononen mittels isokratischem Elutionssystem nicht alle Analyten gleichzeitig quantifizierbar sind. Die Retentionszeiten der untersuchten Analyten unterscheiden sich im Falle der früh eluierenden nicht maßgeblich von einander. Es kommt zur Koelution. Dieser Fall tritt auch für den Bereich zwischen 26–34 Minuten auf. So ergeben sich zwei Hauptgruppen an Analyten, die innerhalb eines kurzem Zeitraums eluiert werden. Dadurch sind die Signale nicht mehr Basislinien getrennt voneinander. Dennoch können bis zu 15 organische und anorganische Analyten innerhalb einer chromatographischen Messung von einander getrennt und quantifiziert werden. Die Gruppe der früh eluierenden Analyten erfordert zur Trennung die Anwendung einer Gradiententechnik, um diese Basislinien getrennt voneinander auflösen zu können. Das Salz der Citronensäure kann

Tabelle 10.16: Trennleistungsdaten organischer Analyten auf der Säule CIASSP14, Funktionalisierung durch 6-6-Ionene, Kationenaustauschkapazität des Trägermaterials: 10 $\mu\text{equiv g}^{-1}$. Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 1,0 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat/ 3,0 mmol L⁻¹ Natriumhydrogencarbonat, isokratisch, Flussrate: 0,8 ml min⁻¹

<i>ident_{Analyt}</i>	Retention <i>t_S</i> / min	Trennleistung / TP m ⁻¹	Asymmetrie <i>A_S</i>	Retentionsfaktor <i>k'</i>	Selektivitätskoeffizient $\alpha_{Anion/Anion+1}$
Gluconat	1,78	20882	1,18	1,36	1,35
Formiat	2,40	32719	1,01	1,83	1,00
Actetat	2,41	21137	1,41	1,84	1,02
Lactat	2,46	26522	1,09	1,88	1,87
Propiat	4,61	19879	1,14	3,52	5,82
Malat	26,85	27150	2,16	20,50	1,02
Succiniat	27,40	29468	1,14	20,92	1,02
Glutarat	27,95	28364	1,19	21,34	1,01
Malonat	28,24	29597	1,46	21,56	1,08
Maleat	30,39	29172	1,04	23,20	1,01
Tartrat	30,55	29771	2,46	23,32	1,11
Adipat	33,94	27970	1,10	25,91	1,08
Oxalat	36,58	51213	2,33	27,92	-

mit diesen Anionenaustauschern allerdings ebenfalls nicht untersucht werden. Citronensäure liegt als dreifach deprotonierte Spezies vor und erfährt sehr starke Wechselwirkung mit dem Anionenaustauschermaterial. Innerhalb des verwendeten Elutionssystems konnte Citrat daher nicht innerhalb einer akzeptablen Retentionszeit untersucht werden.

Die ermittelten chromatographischen Daten für organische Analyten sind in Tabelle 10.16 dargestellt. Die 13 organischen Analyten zeigen insgesamt eine hohe Trennleistung bei geringer Asymmetrie. Einzige Ausnahme mit hoher Asymmetrie bildet das Oxalat. Dabei handelt es sich um ein divalentes Anion. Dieses könnte dem selben Effekt unterliegen wie Sulfat. Sulfat zeigt auf Anionenaustauschern auf Basis von Iononen, mit Ausnahme der aromatischen Ionene, eine erhöhte Asymmetrie. Die Asymmetrie wird durch die intermolekulare Ladungsanordnung hervorgerufen und tritt bei den untersuchten anorganischen Anionen nur bei Sulfat auf. Sulfat ist für die Möglichkeit elektroselektiver Wechselwirkungen bekannt. Oxalat, als vorliegendes divalentes Anion, könnte die selbe Elektroselektivität zeigen. Dieser Effekt wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Anhand des Selektivitätskoeffizienten lässt sich ermitteln, wie weit die Signale voneinander entfernt eluieren. Werte im Bereich von 1,00–1,20 zeigen, dass sich diese Anionen nicht eindeutig quantifizieren lassen. Allerdings ist fraglich, in welchem Maße Proben, die simultan alle organischen Analyten enthalten, auftreten. Anionenaustauscher auf Basis von Iononen zeigen hohe Trennleistungen für organische Analyten. Es lassen sich bis zu 15 anorganische und organische Analyten innerhalb einer isokratischen, chromatographischen Messung simultan qualifizieren und quantifizieren. Dennoch stellen diese Anionenaustauscher keine Alternative zur Gradiententechnik dar, da die organischen Analyten innerhalb zwei kurzer Zeiträume eluiert werden. Die hohe Trennleistung aller Analyten zeigt aber, dass diese Anionenaustauscher für die Trennung organischer Anionen prinzipiell geeignet sind.

Trennung von Kohlenhydraten

Die Trennung von Kohlenhydraten ist ein weiteres Anwendungsgebiet der Anionenchromatographie. Die Erzeugung anionischer Spezies dieser Klasse erfolgt durch die Anwendung von alkalischen Eluenten. Dadurch

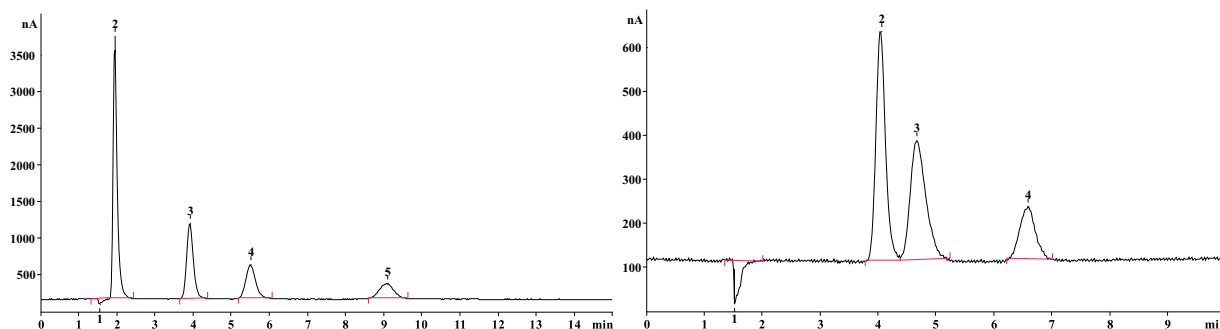


Abbildung 10.43: Chromatogramme von Kohlenhydraten auf der Säule IO270605AG6-10, Funktionalisierung durch 6-10-Ionene, Kationenaustauschkapazität des Trägermaterials: $62 \mu\text{equiv g}^{-1}$. Temperatur_{Säule}: 306 K, Eluent: 100 mmol L^{-1} Natriumhydroxid, Flussrate: $0,5 \text{ ml min}^{-1}$, Säulendimension: $100 \times 4 \text{ mm}$. 1 - Totvolumen. Links: 2 - Inositol, 3 - Galactose, 4 - Lactose, 5 - Maltose. Rechts: 2 - Glucose, 3 - Fructose, 4 - Saccharose.

lassen sich Kohlenhydrate deprotonieren, so dass sie anionisch vorliegen. Die Detektion kann auf Grund der geringen Äquivalentleitfähigkeit allerdings nicht über die suppressierte Leitfähigkeitsdetektion erfolgen, sondern amperometrisch. Die Trennung von Kohlenhydraten ist in so fern problematisch, da sich einige Kohlenhydrate nur in der Konformation der Hydroxylgruppen unterscheiden. Die Trennung erfolgt daher an Hand ihrer pK_S -Werte. Als stationäre Phase kommen hier die in der Anionenchromatographie Verwendung findenden Anionenaustauscher in Frage. Allerdings nur jene, die alkalische Elutionssystem tolerieren. Es eignen sich vor allem PS/DVB-Trägermaterialien. Diese besitzen eine vom pH-Wert uneingeschränkte Anwendungsbreite.

Zur Untersuchung der Eignung zur Trennung von Kohlenhydraten agglomerierter Anionenaustauscher auf Basis von Ionene sind zwei Untersuchungen von Interesse. Die eine betrifft die generelle Eignung dieser Anionenaustauscher für die Trennung von Kohlenhydraten. Von besonderem Interesse sind hier Retentionsleistung und Selektivität. Die zweite betreffen die chemischen Eigenschaften dieser Art Anionenaustauscher. Ionene sind elektrostatisch auf der Oberfläche eines solchen Trägermaterials fixiert. Durch den Einsatz von starken Elutionsmitteln kann die elektrostatische Bindung unterbrochen werden und die Ionene von der Säule eluiert werden. Dies führt zu einem Verlust der Retentionsleistung dieser Anionenaustauscher.

Zur Untersuchung dieser Eigenschaften wurde die Säule IO270605AG6-10 zur Trennung von Kohlenhydraten verwendet. Diese wurde mittels eines 6-10-Ionenes funktionalisiert. Der C10-Spacer führt bei dieser Art von Belegung des Trägermaterials zu einer erhöhten Anionenaustauschkapazität, die für die Trennung der nur schwach deprotonierten Zucker benötigt wird. Da in diesem Kapitel nur die generelle Eignung der Anionenaustauscher zur Trennung von Kohlenhydraten demonstriert werden soll, wird auf die Vergleichbarkeit der Messergebnisse verzichtet. Als Elutionssystem kommt 100 mmol L^{-1} Natriumhydroxid zum Einsatz. Dies stellt als Elutionssystem die Standardbedingung dar. Die erhaltenen Chromatogramme der Trennung von Kohlenhydraten sind in Abbildung 10.43 dargestellt. Die gezeigten Kohlenhydrate eluieren getrennt voneinander in den Mischstandards. Dies ist nicht mehr der Fall, sofern zehn Kohlenhydrate innerhalb einer chromatographischen Messung untersucht werden. Dennoch ist das Ergebnis für die Trennung von Kohlenhydraten interessant. Kohlenhydrate lassen sich nur unter großen Schwierigkeiten von einander trennen. Zusätzlich besitzen diese auf den meisten Anionenaustauschern keinerlei Retention. Dies begründet sich in der verwendeten funktionellen Gruppe. Durch den Einsatz von stark alkalischen Elutionsmitteln werden die bei polaren funktionellen Gruppen enthaltenen Ethoxysubstituenten deprotoniert. Die dabei entstehenden deprotonierten Hydroxygruppen treten ihrerseits in elektrostatische Interaktion mit den quartären Ammoniumgruppen. Durch diesen Umstand besitzen polare funktionelle Gruppen bei Einsatz von alkalischen Eluenten eine verringerte Anionenaustauschkapazität.

Die hier verwendeten Ionene sind hydrophob. Diese bestehen aus Alkylketten, wobei die Substituenten der Ammoniumgruppen der untersuchten Ionene nur Methylgruppen waren. Daher eignen sich die hier untersuchten Ionene besonders zum Einsatz in der Trennung von Kohlenhydraten. Die ermittelten chromatographischen

Tabelle 10.17: Trennleistungsdaten der Kohlenhydrate auf der Säule IO270605AG6-10, Funktionalisierung durch 6-10-Ionene, Kationenaustauschkapazität des Trägermaterials: 62 $\mu\text{equiv g}^{-1}$. Temperatur_{Säule}: 306 K, Eluent: 100 mmol L⁻¹ Natriumhydroxid, Flussrate: 0,5 ml min⁻¹

<i>ident_{Analyt}</i>	Retention <i>t_S</i> / min	Trennleistung / TP m ⁻¹	Asymmetrie <i>A_S</i>	Retentionsfaktor <i>k'</i>	Selektivitätskoeffizient $\alpha_{Anion/Anion+1}$
Inositol	0,40	16282	1,88	0,26	3,25
Sorbitol	1,30	1237	3,07	0,84	1,82
Galactose	2,36	23275	1,30	1,52	1,06
Glucose	2,49	28127	1,29	1,61	1,05
Xylose	2,62	31155	1,30	1,69	1,19
Fructose	3,12	14139	1,70	2,01	1,13
Ribose	3,54	3608	3,19	2,28	1,12
Lactose	3,95	21861	1,30	2,55	1,28
Saccharose	5,04	26323	1,10	3,25	1,49
Maltose	7,52	25387	1,02	4,85	-

Daten sind in Tabelle 10.17 gezeigt. Die Trennleistung für die hier gezeigten Kohlenhydrate sind sehr hoch. Für pelliculare Latexionenaustauscher, sowie für oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher werden generell eher niedrigere Trennleistungen erwartet. Trotz des Einsatzes stark alkalischer Eluenten resultiert eine mäßige Retention. Üblicherweise sind aber die Dimensionen der Anionenaustauschersäulen zur Trennung von Kohlenhydraten im Bereich von 250x4 mm. Dies bedeutet, dass die Anionenaustauschkapazität üblicherweise um den Faktor 2,5 höher liegt. Somit würde man, beispielsweise für Maltose, 19 Minuten Retentionszeit erwarten. Die Selektivitätskoeffizienten zeigen aber, dass alle Kohlenhydrate gleichmäßig über die Gesamtdauer der chromatographischen Messung eluieren, aber dennoch nahe beieinander, so dass sich diese nicht eindeutig quantifizieren lassen.

Innerhalb der durchgeführten Messung konnte keine Abnahme der Retentionszeit trotz der hohen Elutionskraft des Eluenten festgestellt werden. Die erhaltenen Anionenaustauscher sind chemisch inert gegenüber Natriumhydroxid. Die elektrostatische Bindung fixiert die Ionene reversibel auf der Oberfläche des EVOIII-Trägermaterials.

Anionenaustauscher auf Basis von Ionen sind prinzipiell zur Trennung von Kohlenhydraten geeignet. Die Trennung erfolgt an Hand der pK_S -Werte der Kohlenhydrate. Der damit verbundene Einsatz stark alkalischer Elutionsmittel stellt keinerlei Nachteil auf die Haltbarkeit der elektrostatisch fixierten Ionenketten dar. Die erhaltene Retentionsleistung liegt sehr hoch, wenn auch nicht hoch genug für die Quantifizierung von Kohlenhydraten. Dies könnte durch angepasste Säulendimensionen aber verbessert werden.

Langzeitstabilität

Eine elektrostatische Bindung einer Funktionalität, auch wenn diese irreversibel genannt wird, ist prinzipiell immer reversibel. Die chemische Umgebung bestimmt, wie viel Konkurrenz zur Bindung einer Funktion vorhanden ist. Ist die Konkurrenz zu hoch, wird die irreversible Bindung gebrochen und, im Falle eines Anionenaustauschers, die Funktionalität von der Säule eluiert[244].

Anionenaustauscher, die auf elektrostatischen Bindungen beruhen, sind immer befähigt, die gebundenen Partikel oder Moleküle zu verlieren. Speziell die in der Anionenchromatographie verwendeten Elutionssysteme beruhen auf dem Effekt der elektrostatischen Wechselwirkung. Diese wird benötigt, um Anionen von einem Anionenaustauscher zu eluieren. Gleichzeitig stellen diese Elutionssysteme auch eine Konkurrenz zur elektrostatisch gebundenen Funktionalität dar. Ionene, wie auch Latexpartikel, besitzen multiple elektrostatische

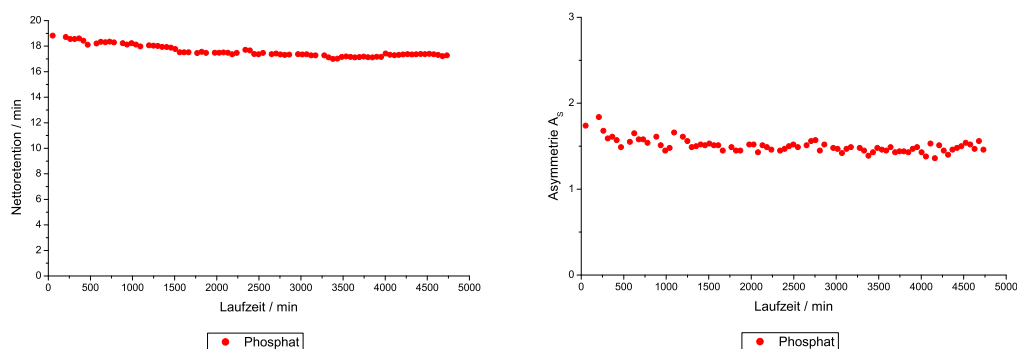


Abbildung 10.44: Langzeittest der Säule CIASSP8. Belegung mit 6-6-Ionene. Dargestellt ist die Nettoretentionszeit und Signalasymmetrie für Phosphat.

Bindungen, was die Elution dieser erschwert. Dennoch ist es nötig zu untersuchen, wie sich ein agglomerierter Anionenaustauscher auf Basis von Ionen innerhalb eines Lebenszeitraumes verhält.

Zur Untersuchung dieses Verhaltens wurde wiederholt ein Gesamtstandard ausgewählter Anionen auf der Säule CIASSP8 vermessen. Als untersuchtes Anion fand dabei Phosphat Verwendung. Dieses wurde hinsichtlich der Asymmetrie und der Retentionszeit untersucht und in Abhängigkeit des Benutzungszeitraums aufgetragen. Dies ist in Abbildung 10.44 gezeigt. Als Elutionsbedingungen kam hier $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumcarbonat und $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumhydrogencarbonat zum Einsatz. Die Flussrate betrug konstant $0,8 \text{ ml min}^{-1}$. Phosphat zeigt keinerlei Verlust an Trennleistung über den untersuchten Zeitraum von 5000 Minuten. Ein Verlust an Retentionsleistung wäre durch Elution von Ionen begründet. Die Ionene scheinen aber unter dem verwendeten Elutionssystem irreversibel elektrostatisch auf die Oberfläche gebunden zu sein. Die untersuchte Asymmetrie ist von Interesse, da Anionenaustauscher einen Abbau ihrer Trennleistung durch Inhomogenitäten in der Packung durch Asymmetrien andeuten. Auch Inhomogenitäten in der Ionenebelegung würden sich durch stark steigende Asymmetrien bemerkbar machen. Dieser Effekt wurde nicht beobachtet. Der untersuchte Anionenaustauscher auf Basis eines 6-6-Ionenes zeigt keine Abbauerscheinungen.

Anionenaustauscher auf Basis von Ionen sind von langer Lebensdauer. Trotz der geringen Kationenaustauschkapazität, die benötigt wird, um Anionenaustauschkapazität auf dieser Art von Säulen zu etablieren und der damit verbundenen schwächeren elektrostatischen Bindung, werden die funktionellen Gruppen nicht über die Lebensdauer einer Säule von dieser eluiert. Weder ist ein Verlust an Retentionsleistung, noch ein Verlust an Signalsymmetrie zu erkennen, der auf Inhomogenitäten des Trägermaterials hindeuten würde.

10.3 Kommerziell erhältliche Polyelektrolyte

Ionene sind keine neuartige Verbindungsklasse. Sie werden gegenwärtig großtechnisch hergestellt und finden in vielen Bereichen Verwendung. Dabei wird der polykationische Charakter ausgenutzt. Unter der Klasse der quervernetzten Polyelektrolyte befinden sich einige, die viologene Eigenschaften besitzen. Diese werden zur Desinfektion eingesetzt. Die Klasse der nicht quervernetzten Ionene findet in der Industrie vielfältige Verwendung. Die Einsatzgebiete dieser Ionene sind in Tabelle 10.18 auf der nächsten Seite dargestellt. Katpol-Chemie GmbH stellt diese polykationischen Verbindungen im großem Maßstab zum Einsatz in verschiedenen Industriezweigen her. Die größte Anwendung besitzen die polykationischen Verbindung als Flockungsmittel hydrophober Verbindungen. Durch gezielten Einsatz von Tensiden und Polyelektrolyte lassen sich Gewässer von lipophilen Bestandteilen säubern, zum Beispiel Verschmutzungen von Erdöl in offenen Gewässern. Diese Polyelektrolyte eignen sich prinzipiell auch für den Einsatz in der Anionenchromatographie zur Herstellung agglomerierter Anionenaustauscher auf Basis von Polyelektrolyten, auch Ionene genannt.

Tabelle 10.18: Spezifikationen polyelektrolytischer Produkte der Fa. Katpol-Chemie GmbH, Bitterfeld, nach[245].

<i>ident_{Produkt}</i>	Feststoff / m/m	Viskosität / mPas	pH-Wert	Dichte / g cm ⁻³	Anwendungsbeispiel
Polyquat 20 U 020 HV	20 ± 1	300–500	7,0	1,03–1,05	Papierind.; Flockungsmittel
Polyquat 20 U 020	20 ± 1	100–150	7,0	1,03–1,05	Erdöl- u. Erdgasindustrie
Polyquat 20 U 050	20 ± 1	200–800	7,0–8,5	1,03–1,05	Erdölind.; Deponieabdichtung; Öl-Wasser-Trennung
Polyquat 20 U 200	20 ± 1	1500–2500	6,5–8,5	1,03–1,05	Erdölind.; Flockungsmittel
Polyquat 30 U 50	30 ± 1	400–1200	5,5–6,0	1,05–1,07	Schwimmbeckenalgizid
Polyquat 30 U 200	30 ± 1	1500–3500	6,5–8,5	1,05–1,07	Papierind.; Flockungsmittel
Polyquat 35 U 50	35 ± 1	1000–2000	4,0–7,0	1,06–1,08	Papierindustrie
Polyquat 40 U 05	40 ± 1	200–400	4,0–7,0	1,07–1,09	Textilind.; Papierind.
Polyquat 40 U 05 NV	40 ± 1	50–150	5,0–8,0	1,07–1,08	Textilind.; Papierind.
Polyquat 40 U 10	40 ± 1	500–1500	4,0–7,0	1,07–1,09	Öl-Wasser-Trennung
Polyquat 40 U 50 A	40 ± 1	1500–3000	5,0–7,0	1,07–1,09	Textilind.; Kosmetik
Polyquat 40 U 50	40 ± 1	2500–5500	5,0–8,0	1,07–1,09	Erdölind.; Kosmetik; Öl-Wasser-Trennung
Polyquat 50 U 05	50 ± 1	1200–2400	4,0–7,0	1,09–1,10	Textilind.; Papierind.
Polyquat 70 AC 30	27 ± 1	200–800	3,0–4,5	1,00–1,20	Öl-Wasser-Trennung
Polyquat 1440	20 ± 1	150–700	6,0–8,5	1,03–1,05	Schwimmbeckenalgizid
Polyquat 40 U 50 HV	40 ± 1	8000–12000	5,00–8,00	1,07–1,09	Papierind.; Flockungsmittel

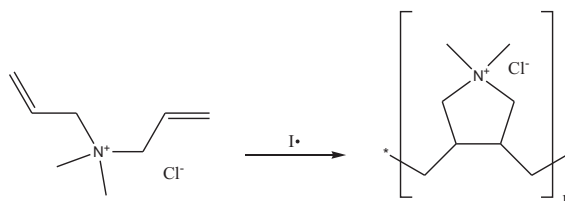


Abbildung 10.45: Reaktionsschema der radikalischen Polymerisation von Diallyl-dimethylammoniumchlorid zur Herstellung von Polyquat ®.

10.3.1 Polyquat P40U50

Polyquat P40U50 ist ein typischer Vertreter aus der Klasse der großtechnischen Polyelektrolyte. Es handelt sich hierbei um eine wässrige Emulsion, die eine hohe Viskosität aufweist. Der Massenanteil an Polyelektrolyt beträgt 50% in der Lösung. Diese Emulsion ist unbegrenzt mit Wasser mischbar und besitzt eine gelbe, opaleszierende Farbe. Es handelt sich hierbei um einen linearen kationischen Polyelektrolyt mit einer mittleren Molmasse von 3000–100000 g mol⁻¹.

Polyelektrolyte der Firma Katpol-Chemie GmbH werden durch radikalische Polymerisation von Diallyl-dimethylammoniumchlorid hergestellt. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 10.45 gezeigt. Es handelt sich hierbei nicht um ein Ionene der oben gegebenen Definition. Die Ladung dieses Polyelektrolyten sitzt in der Seitenkette und ist nicht direkt Bestandteil der Kette, dennoch wird diese polykationische Verbindung im weiteren Verlauf als Ionene bezeichnet. Im Kapitel 10.2.2 auf Seite 282 findet diese Verbindung in den Arbeiten von *Pirogov* schon einmal als Polydimethyldiallylammoniumchlorid (PDMDAA) Erwähnung. Die dort hergestellten Anionenaustauscher besaßen eine erhöhte Anionenaustauschkapazität im Vergleich zu den untersuchten *n-m*-Ionenen. Der Grund hierfür liegt in der Konformation eines Ionenes, das Ladungen in den Seitenketten der Struktur trägt. Schematisch ist dies in Abbildung 10.46 auf der nächsten Seite gezeigt. Durch die Vorzugskonformation dieser Art von Polyelektrolyten kommt es zu einer räumlichen Ladungstrennung. Auch wenn diese

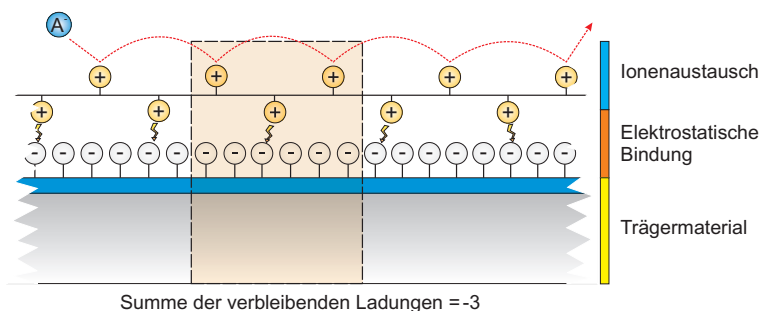


Abbildung 10.46: Schematische Darstellung der Ladungsverhältnisse eines Polyelektrolyten, der Ladungen innerhalb der Seitenketten trägt und dadurch eine Vorzugskonformation aufweist. Die gezeigte Belegung findet auf einem konventionell sulfoniertem Trägermaterial statt.

nicht starr ist, so resultiert aus der alternierenden Stellung der kationischen Gruppen ein Anionenaustauscher mit messbarer Kapazität unabhängig von der Kationenaustauschkapazität. Polyquat ist durch die sperrigen Monomereinheiten zudem auch relativ unflexibel, so dass nicht alle quartären Ammoniumgruppen zur elektrostatischen Fixierung des Iones auf der Oberfläche genutzt werden können. Die überzähligen Ladungen stehen dem Anionenaustausch zur Verfügung.

10.3.2 Bisheriger Entwicklungsstand

Der bisherige Entwicklungsstand auf dem Gebiet stützt sich auf zwei Arbeiten. Zum einen die vorgestellten Silasorb-C₈-PDMDAA Anionenaustauscher auf Basis von Silikatträgern von *Pirogov*[230, 231, 128, 246], zum anderen auf Arbeiten von *Holland*[116]. In Letzterer kam ein konventionell sulfoniertes Trägermaterial auf Basis von PS/DVB zum Einsatz. Die erhaltenen Anionenaustauscher waren von sehr niedriger Kapazität, dennoch war diese, im Gegensatz zu den *n-m*-Ionen messbar. Dies ist durch die oben erwähnte Vorzugskonformation gegeben. Nicht alle quartären Ammoniumgruppen können durch die in Überzahl vorhandenen Kationenaustauscherfunktionen kompensiert werden. Dadurch ergibt sich ein Anionenaustauscher mit äußerst geringer Kapazität. Anwendung finden diese Anionenaustauscher nur für die Trennung von besonders lang eluierten Anionen, die mit den üblichen Anionenaustauschkapazitäten nicht untersucht werden können. Zu nennen sind hier vor allem Perchlorat und Citrat. Für den Einsatz in der Anionenchromatographie wäre es aber wünschenswert, wenn die Anionenaustauschkapazität im Bereich von 30–70 μequiv liegen würde.

10.3.3 Chromatographische Eigenschaften

Zur Synthese eines Anionenaustauschermaterials auf Basis von Ionen hat es sich gezeigt, dass es von Vorteil ist, Trägermaterial mit geringer Kationenaustauschkapazität einzusetzen. Durch die bei linearen Ionen nicht vorhandene Ladungstrennung werden ansonsten alle quartären Ammoniumgruppen zur elektrostatischen Bindung des Iones auf dem Trägermaterial verwendet, während keine verbleiben, um Anionenaustauschwechselwirkungen zu zeigen. Dieses Konzept konnte erfolgreich für die *n-m*-Ionene angewendet werden. Ionene, die die Ladungen in starren Seitenketten tragen wie Polyquat, besitzen durch die Vorzugskonformation auch auf konventionellen Materialien eine messbare Kapazität. Diese ist zu gering für die Verwendung in der Anionenchromatographie. Durch die Verwendung von EVOIII-sulfonierten Grundmaterial ist es erstmals möglich, Anionenaustauscher auf Basis von Polyquat P40U50 herzustellen.

Zur Herstellung eines P40U50-Anionenaustauschers, weiterhin bezeichnet als CIASSP35, kommt ein Trägermaterial mit 20 $\mu\text{equiv g}^{-1}$ Kationenaustauschkapazität zum Einsatz. Dieses wird bei erhöhter Temperatur nach den oben beschriebenen Bedingungen mit 1250 mg der Polyquatemulsion umgesetzt. Dies entspricht 625 mg Polyelektrolyt. Das Trägermaterial wird nach den üblichen Bedingungen zu einem Anionenaustauscher zum

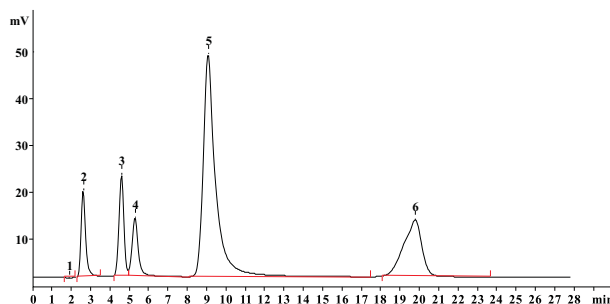


Abbildung 10.47: Chromatogramm der Standardanionen auf der Säule CIASSP35, Funktionalisierung durch P40U50, Temperatur *Säule*: 303 K, Eluent: 1,0 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat/ 3,0 mmol L⁻¹ Natriumhydrogencarbonat, Flussrate: 0,8 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm. 1 - Totvolumen, 2 - Fluorid, 3 - Bromid, Bromat, Chlorid, 4 - Nitrit, 5 - Phosphat, Nitrat, 6 - Sulfat.

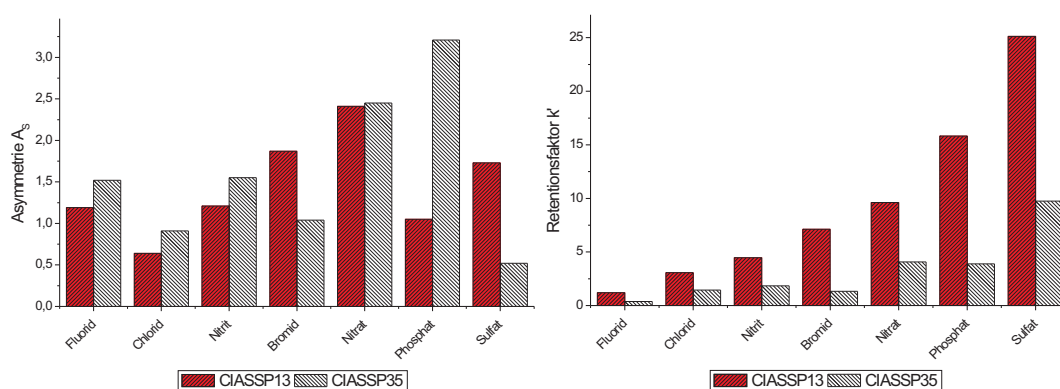


Abbildung 10.48: Vergleich chromatographischer Eigenschaften der Standardanionen auf Austauschern mit Ionene- (CIASSP13) und Polyquatfunktionalisierung (CIASSP35). Links: Signalasymmetrien. Rechts: Retentionsfaktoren.

Einsatz in der Ionenchromatographie konditioniert. Abbildung 10.47 zeigt ein Chromatogramm der Säule CIASSP35. Die erhaltenen Signale für die ausgewählten anorganischen Analyten sind nicht Basislinien getrennt. Dennoch zeigt diese Säule eine für Polyelektrolyte ausgezeichnete hohe Retention, die bisher nie erreicht wurde. Besonders fällt die Selektivität auf. Die Elutionsreihenfolge beträgt $F^- < Br^- = BrO_3^- < Cl^- < NO_2^- < PO_4^{3-} < NO_3^- < SO_4^{2-}$.

Die Selektivität zeigt, dass durch Verwendung anderer Ionene unterschiedliche Selektivitäten erreicht werden können. Der Anionenaustauscher auf Basis von P40U50 zeigt eine besonders hohe Retention für Sulfat. Noch interessanter ist die Selektivität bezüglich Bromid. Es sind nicht viele Anionenaustauscher bekannt, bei denen Bromid direkt hinter Fluorid eluiert[247]. Ausnahmen bilden hier die unüblichen Anionenaustauscher auf Basis von Kronenether mit Zentralatom als Anionenaustauscherfunktion. Die Säule CIASSP35 vermag Bromid nicht von Bromat aufzulösen, dennoch eluiert Bromid noch weit vor Chlorid. Die ermittelten chromatographischen Daten sind in Tabelle 10.19 auf der nächsten Seite gezeigt. Die Trennleistung dieser Säule ist nicht herausragend hoch. Die mittlere Trennleistung beträgt etwa 15000 TP m⁻¹. Dennoch zeigen die Asymmetrien, dass die Homogenität der Ladungsumgebung nicht sehr ausgeprägt ist. Phosphat, vor allem aber Bromid, zeigten eine hohe Asymmetrien. Dies ist bedingt durch das Ionene. Bei P40U50 handelt es sich um eine starre polyelektrolytische Verbindung. Selbst durch hohe Belegungstemperaturen kann sich die Kette dieses Ionenes nicht frei auf der Oberfläche anordnen. Die Struktur des Fünfringes unterbindet diese Neuordnung, dadurch entstehen uneinheitliche Ladungsumgebungen, die sich in der Asymmetrie zeigen. Der Effekt der geringen Retention von Bromid kann damit aber nicht erklärt werden.

Tabelle 10.19: Trennleistungsdaten der Standardanionen auf der Säule CIASSP35, Funktionalisierung durch P40U50, Temperatur_{Säule}: 303 K, Eluent: 1,0 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat/ 3,0 mmol L⁻¹ Natriumhydrogencarbonat, Flussrate: 0,8 ml min⁻¹, Säulendimension: 100x4 mm, Kapazität des Trägermaterials: 20 µequiv g⁻¹.

CIASSP35	F ⁻	Br ⁻	BrO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Retention t _S / min	0,70	2,52	2,54	2,74	3,47	7,35	7,69	18,40
Trennleistung / TP m ⁻¹	6442	11647	11847	15315	12929	19713	13896	22952
Asymmetrie A _S	1,52	1,04	1,35	0,91	1,55	3,21	2,45	0,52
Retentionsfaktor k'	0,37	1,33	1,34	1,45	1,84	3,89	4,07	9,74
Selektivitätskoeffizient	3,60	1,01	1,08	1,27	2,12	1,05	2,39	-
$\alpha_{Anion/Anion+1}$								

Abbildung 10.48 auf der vorherigen Seite zeigt einen direkten Vergleich zwischen Polyquat- und Ionene-Anionenaustauscher. Der Vergleich der Asymmetrien zeigt, dass diese auf vergleichbarem Niveau liegen. Nur für Phosphat ergeben sich nennenswerte Unterschiede in der Asymmetrie. Demnach könnte man für Anionenaustauscher auf Basis von Polyquat ähnliche gute Trennleistungen erwarten, wie für solche auf Basis herkömmlicher Ionene. Der Vergleich der Retentionsfaktoren zeigt, dass Anionenaustauscher auf Basis von Polyquat in den Retentionsfaktoren ausgewählter anorganischer Analyten unterlegen sind. Die Anionenaustauschkapazität ist nicht auf dem Niveau der hier untersuchten Anionenaustauscher.

Anionenaustauscher auf Basis von kommerziellen Polyelektrolyten stellen eine Möglichkeit dar, anderer Selektivitäten auf den verwendeten Trägermaterialien zu erreichen. Obwohl Arbeiten bekannt sind, die mit konventionellem Trägermaterial Anionenaustauschkapazität für diese Materialien erreicht haben, ist es nur mit EVOIII-sulfonylierten Trägermaterialien möglich, solch hohe Kapazitäten zu erhalten. Diese sind nötig, um den Einsatz in der suppressierten Anionenchromatographie zu ermöglichen.

11 Zusammenfassung und Ausblick

Die Anionenchromatographie besitzt gegenwärtig einen wichtigen Stellenwert unter den Trennverfahren. Unter dem Begriff Trennverfahren wird eine Reihe von Verfahren verstanden, unter denen die chromatographischen Trennverfahren den größten Stellenwert besitzen. Durch die chromatographischen Trennverfahren sind qualitative, quantitative und qualitätssichernde Analysen durchführbar. Aus heutiger Sicht sind die chromatographischen Verfahren durch keine andere Methode substituierbar und somit von höchster Wichtigkeit für die gesamte Forschung und Anwendung.

Auf dem Gebiet der quantitativen und qualitativen Analyse anorganischer Anionen besitzt die Anionenchromatographie den weitaus größten Stellenwert. Die eingesetzten Trennsäulen bestehen aus stationären Phasen, die im Falle der Anionenchromatographie die Analyten durch elektrostatische Wechselwirkung voneinander zu trennen vermögen. Durch die Variation der stationären Phasen und der chromatographischen Bedingungen wird es möglich, das Trennverhalten der Methode gezielt zu steuern. Im Gegensatz zur Umkehrphasenchromatographie, die auf Grund von Verteilungsgleichgewichten eine Trennung der Analyte ermöglicht, ist die Variabilität der stationären Phasen in der Anionenchromatographie um ein Vielfaches größer, da es sich hierbei um elektrostatische Wechselwirkungen handelt, die sich durch die verwendeten funktionellen Gruppen ergeben.

Das kommerzielle Angebot an stationären Phasen ist sehr groß. Obwohl es so aussieht, als hätten sich in der Vergangenheit wenige stationäre Phasen durchgesetzt, muss darauf hingewiesen werden, dass es nicht das qualitative Durchsetzungsvermögen dieser wenigen Phasen war, sondern vielmehr die Möglichkeit der einfachen Herstellung, die die Verbreitung anderer Konzept massiv unterbunden hat. Zur Zeit befinden sich zwei unterschiedliche Konzepte auf dem Markt: Zum einen die ursprünglichen oberflächenfunktionalisierten Trägermaterialien und zum anderen die pellikularen Anionenaustauscher. Des Weiteren unterscheidet man diese Anionenaustauscher auch an Hand der chemischen Zusammensetzung, die die Selektivität einer Trennung ebenfalls beeinflussen. Mögliche chemische Konzepte unterliegen den Grenzen der Anwendbarkeit unter den erforderlichen chromatographischen Randbedingungen. Dies grenzt die Anzahl der möglichen polymeren Verbindungen stark ein. Die wichtigsten kommerziellen Polymere, die zum Einsatz kommen, sind aromatische Styrolderivate, Methacrylate und Polyvinylalkohole. Die Verbreitung nimmt in der genannten Reihenfolge ab. Aromatische Polymere auf Basis von Styrolderivaten besitzen den inhärenten Vorteil, dass diese inert unter den chemischen Bedingungen der Anionenchromatographie sind, wohingegen die beiden letztgenannten nur bedingt diesen Ansprüchen genügen. Eine zusätzliche Einschränkung an die Variationsbreite der möglichen Phasen ergeben sich daraus, dass die beiden genannten Konzepte nicht mit allen chemischen Zusammensetzungen kombinierbar sind.

Bislang wurde angenommen, dass die Funktionalisierung den größten Einfluss auf die erhaltene Trennung unabhängig von den genannten Konzepten besitzt. In der Anionenchromatographie haben sich quartäre Ammoniumgruppen als Anionenaustauscherfunktionen durchgesetzt. Denkbar wären auch andere funktionelle Gruppen auf Basis von Stickstoff oder auch auf anderen Elementen. Allerdings besitzt eine quartäre Ammoniumgruppe nicht nur den Vorteil einer diskreten Ladung über den gesamten pH-Bereich, sondern gleichzeitig auch die Möglichkeit einer simplen Syntheschemie. Von besonderem Interesse an dieser Gruppe sind die Substituenten, die die Trennung einiger Anionen maßgeblich beeinflussen. Die Hydratation der Austauschfunktion, aber auch die Ladung durch Bildung von Kontaktionenpaaren und durch allylische Substituenten mit sekundären Wechselwirkungen nehmen Einfluss auf die Trenneigenschaft. Letztere wird in der Literatur empirisch postuliert. Erhältliche kommerzielle Anionenaustauscher beschränken sich auf wenige funktionelle Gruppen, bei denen größtenteils nur unpolare oder überaus polare Amine zum Einsatz kommen. Die Anzahl wird durch

die spätere Anwendung vorgegeben: Zur Trennung von Kohlenhydraten unter alkalischen Bedingungen kommen meist unpolare Amine zum Einsatz, während zur Trennung anorganischer Anionen hingegen polare Amine Verwendung finden. Eine grobe Einschätzung der stationären Phasen ist durch das empfohlene Elutionssystem der Hersteller möglich, denn sofern eine stationäre Phase für den Einsatz von Hydroxideluents empfohlen wird, so dürfte die Polarität des eingesetzten Amins sehr gering sein.

Für kommerziell erhältliche Phasen sind nur spärliche Informationen verfügbar, da die Hersteller stationärer Phasen das Geheimnis um ihre stationären Phasen und die Art der Herstellung hüten. Somit ist es äußerst schwer, die genaue Art und Weise der Zusammensetzung fremder Säulenmaterialien festzustellen. Für die meisten Anwender besitzt die Zusammensetzung keine große Relevanz, da diese über die entwickelten Applikationen diesen Wissensbedarf nicht innehaben, für die Forschung auf diesem Gebiet und die Entwicklung kommerzieller Produkte sind die Art der Herstellung, sowie genauere technische und chemische Informationen natürlicherweise von großem Interesse.

Führende Hersteller auf diesem Gebiet sind die Fa. Metrohm, Schweiz und die Fa. Dionex, Vereinigte Staaten von Amerika. Beide Hersteller bieten ein breites Programm von Anionenaustauschern an. Die selbst veröffentlichte Literatur dieser Hersteller ist nicht allumfassend und führt, je nach Sichtweise, zu unterschiedlichen Konzepten der Beschreibung des auftretenden Trennverhaltens.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nicht nur gezeigt, wie sich erfolgreich neuartige Anionenaustauscher herstellen lassen, sondern auch, durch die Breite des Spektrums der hergestellten Anionenaustauscher, die Möglichkeit erarbeitet, neue Konzepte zur Beschreibung der beobachteten Trennprozesse zu erstellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die erfolgreiche Herstellung von fünf neuartigen stationären Phasen durchgeführt, die bislang unbekannt oder als nicht realisierbar galten. Diese Anzahl übersteigt schon das Produktspektrum vieler Anbieter. Durch die Entwicklung dieser stationären Phasen wurde es möglich, Konzepte zu erstellen, die weitaus umfassender sind und nicht, wie oben schon angedeutet, den Vermarktungsstrategien der Hersteller gehorchen. Die Entwicklungen im Rahmen dieser Arbeit wurden für einige stationäre Phasen bis zur Kommerzialisierung durchgeführt und im Falle der EVOIII-Methode zur Funktionalisierung von Trägermaterialien durch ionische Monomere teils patentrechtlich geschützt. Dies geschah im Falle der agglomerierten Phasen auf Basis von EVOIII-Trägermaterialien und wurde auch teilweise auf in die Entwicklung für agglomerierte und pellikulare Phasen auf Basis des EVOIII-Trägermaterials übertragen, das in naher Zukunft in der Literatur veröffentlicht werden wird. Zusätzlich befinden sich zur Zeit einige Herstellungsmethoden zur genaueren Untersuchung in der Forschung, speziell die der EVOI-Methode zur Herstellung stationärer Phasen zur Trennung von Kohlenhydraten.

Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Methoden und Konzepte sind dabei nicht auf die stationären Phasen beschränkt, die hier gezeigt wurden. Es kamen stationäre Phasen aus sphärischen Partikeln zum Einsatz, sowohl für oberflächenfunktionalisierte, als auch für pellikulare und agglomerierte Austauscher. Die vorgestellten Methoden und Konzepte sind auch auf Kapillarsäulen und monolithische Phasen übertragbar. Sie lassen sich nicht nur auf die verwendeten Styrol-derivate und Methacrylate anwenden, sondern auch auf Polyvinylalkohole unter Umstellung der Synthesebedingungen, da die entwickelten Konzepte für alle chemischen und strukturellen Umgebungen Gültigkeit besitzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden, ausgehend von einem sphärischen Trägermaterial, Anionenaustauscher entwickelt. Die Konzepte und Methoden sollen im weiteren zusammenfassend erläutert werden. Die Entwicklungen führten zu überaus effizienten oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauscher durch Beschichtungsreaktionen, die in der Literatur für chromatographische Trägermaterialien bekannt sind, sowie durch eine neue Methode der Pfropfpolymerisation ionischer Monomere. Des Weiteren wird die Herstellung und Anwendung neuartiger Latices für pellikulare Anionenaustauscher gezeigt. Diese Latices eignen sich in ähnlicher Weise für pellikulare Anionenaustauscher, wie konventionelle Latices. Dennoch führen auch diese Synthesemethoden zu pellikularen Anionenaustauschern, die Trennleistungen zeigen, die auf dem gegenwärtigen Niveau liegen. Auf dem Gebiet der pellikularen Anionenaustauscher konnte gezeigt werden, dass die Trennung nicht alleine durch den verwendeten Latexpartikel vorgegeben wird und dass der in der Literatur fälschlicherweise als π - π -Wechselwirkungen beschriebene Effekt des Tailings leicht polarisierbarer Anionen auf die Interaktion des

Latexpartikels mit dem Trägermaterial zurückzuführen ist. Derselbe Effekt zeigt sich bei allen bekannten Anionenaustauschern, auch bei oberflächenfunktionalisierten Phasen, und kann durch ein Konzept, das im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, hinreichend erklärt und experimentell bestätigt werden. Dieses wird durch die Entwicklung der EVOIII-Methode zur Sulfonierung ermöglicht. Die Trägermaterialien besitzen aber nicht nur ein großes Potential für bislang bekannte pellikulare Anionenaustauscher, sondern ebenfalls eines auf dem Gebiet der agglomerierten Anionenaustauscher, die bislang als nicht realisierbar galten. Zur Herstellung dieser Anionenaustauscher wird die EVOIII-Methode und das Konzept der räumliche Ladungstrennung ausgenutzt, woraus überaus effiziente Anionenaustauscher, die Trennleistungen auf höchstem Niveau bieten, resultieren. Die einzelnen Methoden, Konzepte, die erhaltenen Ergebnisse und weitere Ausblicke sollen im folgendem erläutert werden.

EVOI-Methode - Funktionalisierung durch Beschichtung von Trägermaterialien

Beschichtungsreaktionen sind in der Chromatographie zur Herstellung stationärer Phasen üblich. Dennoch wird dieses Verfahren hier erstmals unter dem Gesichtspunkt der Funktionalisierung eingesetzt. Üblicherweise finden diese Reaktionen unter anderen Zielsetzungen Anwendung. Durch die erhaltene präfunktionelle Schicht um das sphärische Trägermaterial wird die Möglichkeit eröffnet, mit einer definierten Schichtdicke die Anionenaustauschkapazität gezielt einzustellen. Die erhaltene Anionenaustauschkapazität ist mit bis zu 600 μequiv pro Säule sehr hoch und liegt in der gleichen Größenordnung der konventionell verwendeten Funktionalisierungsverfahren. Die Vorteile einer Beschichtungsreaktion sind hier mechanischer Natur. Während eine konventionelle Chloromethylierung hochgiftige Reagenzien und lange Umsetzungszeiten erfordert, kann eine ausreichende Anionenaustauschkapazität durch die EVOI-Methode bereits nach zwei Stunden erreicht werden. Da das Trägermaterial empfindlich auf mechanische und chemische Beanspruchung reagiert, zeigt diese Methode den großen Vorteil, dass das erhaltene Produkt nicht von Bruchstücken durch Sedimentation befreit werden muss. Zudem konnte erfolgreich gezeigt werden, dass die Methode nicht nur kompatibel zu Vinylbenzylchlorid ist, sondern auch mit Monomergemischen durchgeführt werden kann. Auch Methacrylate lassen sich auf aromatische Trägermaterialien aufbringen, allerdings konnten die sonst üblichen Vorteile von Methacrylat-Polymeren auf diesen Materialien nicht gezeigt werden. Da Fluorid auf Grund der geringen Ladungsdichte bei beiden Monomerklassen Basislinien getrennt vom Totvolumensignal aufgelöst wird, ist der Einsatz von Methacrylaten nicht von Vorteil. Auch die Signalsymmetrien der leicht polarisierbaren Anionen zeigen keine Abhängigkeit vom verwendeten Monomer. Im weiteren Verlauf konnte gezeigt werden, dass die Asymmetrien nicht von der chemischen Zusammensetzung der Polymere abhängig sind und somit dieses Verhalten auch nicht zu erwarten ist, sofern eine regioselektive Synthese, wie es im Falle der EVOI-Methode unumgänglich ist, zur Anwendung kommt. Dennoch konnte gezeigt werden, dass die hier hergestellten Anionenaustauscher den konventionell oberflächenfunktionalisierten Anionenaustauschern in nichts nachstehen und sich durch die Möglichkeit der Einstellbarkeit der Anionenaustauschkapazität für die Trennung von Kohlenhydraten eignen. Die so erhaltenen Anionenaustauscher sind langlebiger Natur und durchaus zum Einsatz in der Anionenchromatographie in Verbindung mit ionischen Zusätzen zum Elutionssystem geeignet.

EVOII-Methode - Beschichtung von Trägermaterialien mit funktionellem Monomer

Die Beschichtung von Trägermaterialien mit funktionellem Monomer stellt eine völlige Neuentwicklung einer Synthesetechnik zur Herstellung von Anionenaustauschern dar. Bisher wurde diese Technik nur vereinzelt in der Literatur für andere Anwendungen beschrieben, nie großtechnisch angewendet und war für die Herstellung von Anionenaustauschern unbekannt. Eine konventionelle Synthese eines Anionenaustauschers verläuft immer in drei Schritten, was bislang allgemein gültig war. Die Herstellung beginnt mit der Synthese eines Trägermaterials, gefolgt von einer Präfunktionalisierung und einer abschließenden Funktionalisierung. Ein solches Konzept bedingt, dass die Funktionalisierung, unabhängig von der Art der Durchführung, zusammen mit dem Trägermaterial als Suspension durchgeführt werden muss. Ein Nachteil einer solchen Funktionalisierung ist direkt ersichtlich: Je mehr chemische Modifizierungen eine Funktionalisierung benötigt und je inhomogener

die Trägermaterialsuspension ist, desto größer wird die mechanische Beanspruchung und die Anforderung an die Kompatibilität der verwendeten Synthesebedingungen. Durch die Funktionalisierung eines präfunktionellen Monomers kann die Gesamtheit der Funktionalisierungsreaktionen in chemisch homogener Lösung durchgeführt werden, unabhängig vom eingesetzten Trägermaterial. Somit werden funktionelle Gruppen möglich, die bislang nur durch aufwendigste Synthesen zugänglich waren. Die EVOII-Methode besitzt den Vorteil, dass die Funktionalisierung als separater Schritt durchgeführt werden kann. Würde nur dies der Fall sein, so würden nach Abschluss der Synthese analoge Trennleistungen und Selektivitäten der erhaltenen stationären Phasen resultieren. Oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher zeichnen sich durch geringe Trennleistungen, lange Retentionszeiten und schlechte Signalsymmetrien aus. Letztere wurden bislang durch das Auftreten von π - π -Wechselwirkungen erklärt. Aus den genannten Gründen verlieren oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher gegenwärtig massiv an Marktanteil.

Die EVOII-Methode zeigt, dass diese Nachteile nicht, wie bislang angenommen, ein Resultat der chemischen Natur der Anionenaustauscher ist. Die so erhaltenen Anionenaustauscher zeichnen sich durch Trennleistungen aus, die im Bereich kommerzieller pellikularer Anionenaustauscher liegen, was bislang als unmöglich galt. Der Sprung in der Entwicklung wird unter Beibehaltung der chemischen Struktur realisiert mit der Ausnahme einer optimierten Regioselektivität. Alle bisherigen, konventionellen Herstellungsverfahren wurden quantitativ durch den Einsatz hochreaktiver Reagenzien als Suspension mit dem Trägermaterial ohne die Anwendung der heutigen Regioselektivität durchgeführt. Demnach ist eine Homogenität der Anionenaustauscherfunktionen nicht vorhanden, was sich durch einen ausgeprägten Tailingeffekt für leicht polarisierbare Anionen und eine schlechte Trennleistung aller Anionen bemerkbar macht. Es konnte gezeigt werden, dass der beobachtete Effekt des Tailings für die leicht polarisierbaren Anionen nicht durch π - π -Wechselwirkungen begründet werden kann, sondern direkt mit der Homogenität der Hydratation der Anionenaustauscherfunktionen korreliert werden muss. Dies stellt eine Neuerung der in der Literatur bekannten Konzepte dar und konnte hier erstmals experimentell bestätigt werden. Dies wurde nun möglich, da es vorher unmöglich war, die zum experimentellen Beweis geforderten Phasen herzustellen.

Die EVOII-Methode eröffnet die Möglichkeit, ionische Monomere regioselektiv auf einem Trägermaterial kovalent zu binden. Zur Anwendung kamen hierbei klassische, aminische Funktionen. Nur das Ionomer des Amins TEA konnte aus chemischen Gründen durch die mangelnde Reaktivität der Edukte nicht synthetisiert werden. Die Funktionalisierungsreaktion ist eine Art der Pffropfpolymerisation, wie sie üblicherweise auch für die IonPac AS14A zur Anwendung kommt. In beiden Fällen wird die Reaktion nach der ersten ausgebildeten kovalenten Bindung abgebrochen. Im Gegensatz zu herkömmlichen Pffropfpolymerisationen wird im Bereich der Phasengrenze gearbeitet und somit eine Regioselektivität erzielt. Diese Methode fand bislang keine Anwendung und musste durch chemisch sehr aufwändige Umwege umgangen werden. Die verwendeten Ionomerlösungen sind im Gegensatz zu den Edukten gegen Autopolymerisation stabil und lagerbar. Die Anionenaustauschkapazität der erhaltenen stationären Phasen hingegen verhält sich antiproportional zur eingesetzten Ionomerlösungsmenge. Dies liegt darin begründet, dass in der Ionomerlösung der Inhibitor des Monomers vorhanden ist, der die radikalische Addition, die zur Etablierung der Anionenaustauschfunktionen Verwendung findet, stört. Dennoch kann über diese Methode ein Kapazitätsbereich von 0–200 μequiv pro Säule realisiert werden, wobei nur der Bereich von 30–70 μequiv für die suppressierte Anionenchromatographie als optimal gilt. Der Effekt kann durch die Radikalstartermenge ausgeglichen werden und stellt somit eine zusätzliche Einstellmöglichkeit der Anionenaustauschkapazität dar. Die entwickelte Methode ist weiterhin auf größere Ansätze skalierbar, was bei einer späteren Kommerzialisierung von Interesse sein dürfte. Dennoch muss erwähnt werden, dass an dieser Reaktion Gleichgewichte beteiligt sind, die bei einer Skalierung beachtet werden müssen. Es ist nicht ohne weiteres möglich, die Reaktion zu skalieren, da mit der Ionomerlösung nicht nur Ionomer und Inhibitor in das Reaktionssystem eingebracht werden, sondern auch Lösungsmittel und Edukte, die unpolar sind und die die Phasengrenze, die zur Regioselektivität der Synthese genutzt wird, beeinflussen. Ein großer Vorteil in der Synthese dieser Reaktion ist die kurze mechanische Belastung des Materials. So kann auf eine später üblicherweise durchgeführte Sedimentation verzichtet werden. Durch Variation der Funktionalisierung des Ionomers können die gewünschten Selektivitäten erreicht werden. Die Funktionalisierung beeinflusst maßgeblich die Hydratation der Austauscherfunktionen und somit vor allem die Selektivitäten der stark hydratisierten

Anionen, wie die der divalenten. Es muss beachtet werden, dass die Regioselektivität durchaus von der Funktionalisierung des verwendeten Ionomers abhängt. So zeigen unpolare Ionomere eine geringfügig verschlechterte Regioselektivität als die polaren Vertreter, was sich in einer verringerten Trennleistung widerspiegelt.

Die so erhaltenen Anionenaustauscher besitzen nicht nur einen Massentransfer auf dem Niveau pellikularer Anionenaustauscher, sondern die Ergebnisse des Retentionsmodells zeigen zudem, dass die Wechselwirkungen rein elektrostatischer Natur sind. Die Anionenaustauscher zeichnen sich durch eine ungewöhnlich, bislang unbekannte, hohe Trennleistungen aus und besitzen eine gute Langzeitstabilität. Die Vorteile der Synthese liegen vor allem in der einfachen und ungewöhnlichen Durchführungsweise, die durch ihre kurze Reaktionsdauer attraktiver ist.

EVOIII-Methode - Funktionalisierung von Trägermaterialien mit anionischen Ionomeren

Die EVOIII-Methode der Funktionalisierung von Trägermaterialien stellt eine Weiterentwicklung der EVOII-Methode dar. Diese besitzt den Vorteil, dass die Ionomere als Feststoff aus der Ionomerlösung isoliert und aufgereinigt werden können. Dies führt nicht nur dazu, dass die Reaktionsführung erheblich erleichtert wird und die Skalierbarkeit der Synthesen optimiert werden kann, sondern birgt noch einige weitere Vorteile.

Die Synthese der Ionomere unterliegt den gleichen Limitationen wie die der EVOII-Ionomerlösungen, da auch hier alle Funktionalitäten bis auf TEA erhalten werden konnten. Zusätzlich konnten auch weitere Anionenaustauscherfunktionen erhalten werden, die bislang nicht oder nur schwierig zu realisieren waren. Diese beziehen sich vor allem auf di- und triaminische Anionenaustauscherfunktionen. Nicht nur, dass sich diese teilweise durch eine ausgesprochene Elektroselektivität gegenüber Sulfat auszeichnen, sie lassen auch noch weitere grundlegende Untersuchungen zum Verständnis des Anionenaustauschprozesses zu. Durch den Einsatz dieser Ionomersalze war es erstmals möglich, die Anionenaustauscherfunktionen an Hand der vorliegenden Konformation zu untersuchen. Dies ist ein Faktor, der in der Vergangenheit nie untersucht wurde oder werden konnte, obwohl er für den Anionenaustauschprozess von Interesse ist. Bei den klassischen Funktionalitäten musste dies nicht berücksichtigt werden, da die verwendeten Anionenaustauscherfunktionalitäten als Punktladungen angesehen werden konnten und somit über keine ausschlaggebende Symmetrie verfügen. Diaminische Funktionalitäten, die ebenfalls untersucht wurden, zeichnen sich nicht nur durch die gesteigerte Elektroselektivität gegenüber Sulfat bis hin zu einem C4-Spacer aus, sondern untermauern das Konzept der Hydratation der Anionenaustauscherfunktionen, das hier erstmals bewiesen werden konnte und das die Vermutung des Einflusses der π - π -Wechselwirkungen ablöst. Im Gegensatz zu klassischen Funktionalitäten und dendritischen Strukturen kann mittels der EVOIII-Methode in Verbindung mit diaminischen Monomeren eine diskrete, bimodale Hydratation erzeugt werden, die sich stark von dem Kontinuum der Inhomogenität der Hydratation der Austauscherfunktionen konventioneller Austauscher unterscheidet. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die Inhomogenitäten der Hydratation maßgeblich durch Überlagerung von Signalsymmetrien zu den beobachteten Tailingeffekten führen, ähnlich der Signalsymmetrie, die für eine IonPac AS14A beobachtet wird.

Die Charakterisierung der EVOIII-Synthese erfolgte analog der Untersuchung der EVOII-Methode, wobei sich die genannten Annahmen weitestgehend bestätigen ließen. Durch die EVOIII-Methode ist es möglich, hocheffiziente Anionenaustauscher mit einem Anionenaustauschkapazitätsbereich zu synthetisieren, der den optimalen Bereich der suppressierten Anionenchromatographie von 30–70 μequiv um ein Vielfaches übertrifft. Durch den Einsatz des isolierten Ionomersalzes als Feststoff korreliert bei dieser Reaktionsführung auch die erhaltene Kapazität linear mit der eingesetzten Ionomermenge. Verschiedenste Syntheseparameter wurden untersucht und optimiert, so dass die erhaltenen Anionenaustauscher kompetitiv zu den besten pellikularen Anionenaustauschern sind, die zur Zeit auf dem Markt erhältlich sind. Zum Vergleich wurden für alle erhaltenen Ionomere, die bis auf wenige ebenfalls nicht literaturbekannt sind, Anionenaustauscher konfektioniert, charakterisiert und untereinander verglichen. Der Einsatz von polaren Ionomeren zeigt dabei geringfügige Vorteile in Bezug auf Selektivität und Trennleistung, so dass es als wahrscheinlich gilt, dass Diethanolmethylamin als Funktionalität zukünftig auf kommerziellen Anionenaustauschern zu finden sein wird. Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Retentionsmodell bestätigen die Annahme, dass es sich bei diesen Anionenaustauschern um solche

handelt, die sich durch einen überaus guten Massentransfer und rein elektrostatische Wechselwirkungen auszeichnen. Dies kann durch Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der chromatographischen Trennung und Vergleichsmessungen mit ionischen Eluentzusätzen bestätigt werden, da diese, im Gegensatz zu konventionellen Anionenaustauschern, nur geringfügig beeinflusst werden. Zudem eignen sich diese Austauschermaterialien nicht nur zur Trennung anorganischer Anionen, sondern auch für alle negativ geladenen ionischen Verbindungen. Die Trennung organischer Salze ist dabei ohne Probleme unter isokratischen Bedingungen möglich, da diese Anionenaustauscher, im Gegensatz zu den meisten bekannten, üblicherweise untersuchte organische Salze gleichmäßig über die Laufzeit eines Chromatogrammes trennen. Somit kann durch den Einsatz der EVOIII-Austauscher der Einsatz einer Gradiententechnik entfallen.

Der Vergleich eines nach der EVOIII-Methode mit FSDEMA funktionalisierten Anionenaustauschers mit einem kommerziell erhältlichen Anionenaustauscher, der A SUPP 10 - 100 der Fa. Metrohm, zeigt selbst in dem frühen Entwicklungsstadium die herausragenden Eigenschaften dieses Anionenaustauschers auch in Bezug auf die Trennung von anorganischen Anionen. Die A SUPP 10 - 100 zeigt für wenige Signale eine höhere Trennleistung, im Durchschnitt liegen die Trennleistungen auf gleichem Niveau. Die restlichen chromatographischen Parameter gehen allerdings zu Gunsten der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten EVOIII-Phase: Diese ist in der Lage, Fluorid Basislinien getrennt vom Totvolumensignal aufzulösen und zeigt im Vergleich mit einer A SUPP 10 - 100 weitaus geringere Asymmetrien, die zudem nicht von entscheidender Bedeutung bei dieser Art der Phase sind. Dies liegt darin begründet, dass die kritischen Signalpaare Bromid und Nitrat, sowie Sulfat und Phosphat größere Selektivitätsfaktoren aufweisen, als dies bei bekannten pellikularen Anionenaustauschern der Fall ist. Verlieren die Anionenaustauscher nach langer Laufzeit an Trennleistung, so koeluieren die Signale der leicht polarisierbaren Anionen bei der Trennung durch die A SUPP 10 - 100 im Gegensatz zur EVOIII-Phase. Zudem ist die Synthese des EVOIII-Anionenaustauschers bei weitem kosten- und zeiteffektiver. Langzeittests dieser Phase zeigen, dass diese auch über längere Zeiträume stabil bleibt. Damit zeichnen sich die hier vorgestellten Anionenaustauscher nicht nur durch eine neue synthetische und simple Reaktionsführung aus, sondern sie kann auch zeit- und kosteneffektiv durchgeführt werden, wobei die erhaltenen chromatographischen Daten zudem über dem Niveau pellikularer Phasen liegen, was bislang als unmöglich galt.

Herstellung neuartiger Latices für pellikulare Anionenaustauscher

Pellikulare Anionenaustauscher gelten derzeit als die leistungsfähigsten Anionenaustauscher auf dem Markt. Diese sind vor allem von der Fa. Dionex erhältlich. Der pellikulare Anionenaustauscher AS9-HC der Fa. Dionex hingegen zeichnet sich durch verbesserte Signalsymmetrien aus und basiert auf Methacrylat als Strukturelement des Polymernetzwerkes des Latexpartikels. Diese Anionenaustauscher besitzen trotz unterschiedlicher chemischer Struktur den selben Aufbau. Es kommt ein Trägermaterialpartikel mit der für die Anionenchromatographie üblichen Größe zum Einsatz, der auf der Oberfläche anionische Gruppen trägt. Die anionischen Gruppen werden, ähnlich der Chloromethylierung, quantitativ auf der Oberfläche des Partikels, aber auch in der Porenstruktur, sowie teilweise auch innerhalb des Polymernetzwerkes generiert. Diese dienen zur elektrostatischen Bindung der kleineren Latexpartikel, der innerhalb dessen Struktur die Anionenaustauscherfunktionen trägt.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Latexpartikel zeigen, dass die Synthese solcher Latexpartikel vielfältig variiert werden kann und nicht auf die Copolymerisation eines präfunktionellen Monomers mit einem Quervernetzer angewiesen ist. Der Anteil des verwendeten Quervernetzers wird üblicherweise als Verkaufsargument angeführt, obwohl im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, dass diese Angabe ohne weitere Bedeutung ist. Die Synthese funktioneller Latexpartikel lässt die Variation des Quervernetzungsgrades über einen Bereich von 2–50% zu und zeigt somit, dass es sich nicht um eine statistische Polymerisation der beiden Monomere handelt, wodurch klar wird, dass der Aufbau eines solchen Partikel inhomogen ist und somit die Angabe des Quervernetzungsgrades ohne weitere Bedeutung ist. Die so erhaltenen Latexpartikel sind prinzipiell für den Einsatz in der Anionenchromatographie geeignet, besitzen allerdings keine besonderen Eigenschaften. Der Aufbau eines so hergestellten Copolymerpartikels ähnelt einem nicht streng begrenzten Kern-Hülle-Partikel, der im weiteren Verlauf ebenfalls untersucht wurde.

Kern-Hülle-Partikel eignen sich ebenfalls als Latexpartikel zum Aufbau pellikularer Anionenaustauscher, weshalb diese eingehend untersucht wurden. Zur Untersuchung wurden verschiedene Styrolerivate durch die Emulsionspolymerisation terpolymerisiert. Zur Anwendung kamen hier unter anderem Styrol, Vinyltoluol und Chlorstyrol als zusätzliche Monomere. Durch alle Monomere konnten pellikulare Anionenaustauscher erhalten werden, die sich geringfügig in den erhaltenen Trenneigenschaften unterschieden, allerdings bis auf eine Ausnahme keine Anwendung fanden.

Bislang galt es als unmöglich, Citrat zusammen mit anorganischen Anionen durch den Einsatz pellikularer Anionenaustauscher zu trennen, da sich die Selektivitätsfaktoren zu stark unterschieden. Durch die Terpolymerisation von Chlorstyrol erhält das strukturelle Netzwerk des Latexpartikel die Eigenschaft, Citrat mit einem weitaus geringeren Selektivitätsfaktor zu retardieren, wodurch erstmal die Trennung von Citrat auf einem Anionenaustauscher möglich wird, der genügend Anionenaustauschkapazität für die suppressierte Anionenchromatographie aufweist. Somit ist die simultane Bestimmung der anorganischen Anionen mit Citrat durchführbar.

Eine weitere Alternative stellt die Beschichtung unfunktioneller Latexpartikel dar, wobei das Verfahren analog der EVOI-Methode von Trägermaterialien an Latexpartikeln durchgeführt werden kann. Die Synthese unfunktioneller Latexpartikel ist weitaus einfacher als die der präfunktionellen Vertreter. Durch die verringerte Löslichkeit von Styrol in Wasser ist es möglich, solche Latexpartikel unimodal zu generieren. Zudem konnte gezeigt werden, dass ein Quervernetzer nicht zur Herstellung eines Latexpartikels benötigt wird, da sich Latexpartikel durch Vinylbenzylchlorid beschichten und anschließend funktionalisieren lassen. Durch die erhaltenen Latexpartikel lassen sich nur Anionenaustauscher von geringer Anionenaustauschkapazität erzeugen. Bemerkenswert ist allerdings, dass selbst diese Trennleistungen auf dem Niveau der IonPac AS9-HC zeigen.

Alle vorgestellten pellikularen Anionenaustauschern ist gemein, dass diese das typische Verhalten aromatischer Latexpartikel zeigen: Fluorid wird nicht Basislinien getrennt vom Totvolumensignal aufgelöst und die polarisierbaren Anionen zeigen eine hohe Signalasymmetrie. Dies konnte im Rahmen der hier untersuchten Latexpartikel nicht beeinflusst werden. Die AS9-HC zeigt diesen Effekt nicht, was sich auf die starke Hydratation des Latexpartikels auf Basis von Methacrylat zurückführen lässt. Allerdings konnte im Folgenden gezeigt werden, dass diese Eigenschaft nicht auf Wechselwirkungen der Anionen mit dem aromatischen Grundgerüst zurückzuführen ist, wie in der Literatur angenommen wird[32, 129].

Pelikulare Anionenaustauscher auf EVOIII-Trägermaterialien

Die Trenneigenschaften pellikularer Anionenaustauscher wurde bislang alleinig den auf der Oberfläche eines Trägermaterials fixierten Latexpartikeln zugeschrieben. Alle betrachteten Konzepte und Theorien zur Beschreibung gingen davon aus, dass das Trägermaterial nicht an der Trennung beteiligt ist und keinen Einfluss ausübt. So wurde gleichsam angenommen, dass die beobachteten Tailingeffekte der leicht polarisierbaren Anionen auf π - π -Wechselwirkungen des aromatischen Grundgerüsts des funktionalisierten Latexpartikels zurückgeführt werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden pellikulare Anionenaustauscher hergestellt, deren Trägermaterial, im Gegensatz zu den konventionellen pellikularen Anionenaustauschern, regioselektiv mit anionischen Funktionen funktionalisiert wurde. Das hier verwendete Verfahren ist identisch mit der schon vorgestellten EVOIII-Methode zur Herstellung von Anionenaustauschern, bedient sich aber eines anionischen Ionomers mit Sulfonsäuregruppe als Funktionalisierungseinheit. Chemisch wurde dadurch ein identisch funktionalisiertes Trägermaterial erzeugt, das sich nur durch die Morphologie und die Kationenaustauschkapazität unterscheidet. Unter Verwendung der EVOIII-Methode ist es möglich, die Kationenaustauschkapazität von 0–210 μequiv zu variieren, während konventionell funktionalisiertes Trägermaterial eine Kapazität von 2000 μequiv aufweist. Zudem ist durch die EVOIII-Methode bei der Sulfonierung eine mildere Reaktionsführung gegeben, die das mechanisch instabile Trägermaterial einer weitaus geringeren Belastung aussetzt und somit anschließende Sedimentationsschritte überflüssig macht, was wird unter anderem in rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen bestätigt werden konnte.

Das so erhaltene Produkt besitzt eine definierte und einstellbare Kationenaustauschkapazität und kann als Trägermaterial zum Aufbau pellikularer Anionenaustauscher verwendet werden. Im direkten Vergleich zeigen diese Materialien mit identischen Latexpartikeln keine Signalasymmetrien für Signale der leicht polarisierbaren Anionen. Dieser Umstand zeigt eindeutig und unwiderlegbar, dass die beobachteten Signalasymmetrien für konventionelle Anionenaustauscher nicht, wie in der Literatur fälschlicherweise postuliert, durch sekundäre π - π -Wechselwirkungen des aromatischen Latexpartikels bedingt werden. Es handelt sich hierbei, wie auch bei den schon vorgestellten Anionenaustauschern, um Inhomogenitäten der Hydratationen der Anionenaustauscherfunktionen. An der Schnittfläche der beiden sphärischen Partikel wird die Hydratation der Austauscherfunktionen durch eine zusätzliche elektrostatische Wechselwirkung ergänzt, die die Hydratation beeinflusst. Diese ist auf die Wechselwirkung der Sulfonsäuregruppen des Trägermaterials mit den Anionenaustauscherfunktionen des Latexpartikels zurückzuführen. Der Hydratationsunterschied stellt bei pellikularen Anionenaustauschern ein Kontinuum dar, das durch die Radien der Sphären und deren Flexibilität vorgegeben wird. Im Falle der entwickelten EVOIII-Trägermaterialien ist dieser Effekt weitestgehend minimiert, da nur eine geringe Anzahl von Sulfonsäuregruppen auf der Oberfläche des Trägermaterials verbleiben. Diese besitzen zudem eine homogene Verteilung auf der Oberfläche, was bisher durch die konventionellen Sulfonierungen nicht erreichbar war.

Die Kationenaustauschkapazität wurde über einen weiten Bereich variiert und die sich daraus resultierenden Trenneigenschaften der pellikularen Anionenaustauscher untersucht. Alle hergestellten Anionenaustauschkapazitäten liegen innerhalb des für die suppressierte Anionenchromatographie optimalen Bereiches. Die Anionenaustauscher zeichnen sich nicht nur durch die bekannten hohen Trennleistungen der mono- und divalenten Anionen aus, sondern zeigen vor allem für die leicht polarisierbaren Anionen annähernd perfekte Signalsymmetrien und somit hohe Trennleistungen. Die Untersuchung des Retentionsmodells zeigt, dass sich diese Anionenaustauscher durch eine exzellente elektrostatische Wechselwirkung auszeichnen.

Die EVOIII-Trägermaterialien zeigen ein großes Potential zur Herstellung pellikularer Anionenaustauscher, da es mit ihnen möglich wird, die Synthese zu optimieren und zeit- und kosteneffektiver zu arbeiten und auch die inhärenten Nachteile konventioneller Anionenaustauscher umgangen werden können.

Polyelektrolyte als funktionelle Gruppen auf EVOIII-Trägermaterialien

Im Bereich der agglomerierten Anionenaustauscher konnten im Rahmen dieser Arbeit große Fortschritte bis hin zu einem kommerziellen und patentrechtlich geschützten Produkt erreicht werden. Unter agglomerierten Anionenaustauschern werden all diejenigen stationären Phasen verstanden, die auf der Oberfläche eines Trägermaterials zur Funktionalisierung molekulare Verbindungen elektrostatisch fixiert haben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden durch die Verwendung eines EVOIII-funktionalisierten Trägermaterials in Verbindung mit kationischen Polyelektrolyten agglomerierte Anionenaustauscher realisiert.

Bislang waren diese Anionenaustauscher nicht zugänglich, da die zur Verfügung stehende Kationenaustauschkapazität der verwendeten Trägermaterialien zu hoch waren und deshalb die Anionenaustauschkapazität überkompensierten, was durch das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Konzept der räumlichen Ladungstrennung ebenfalls erklärt werden kann. Durch die Entwicklung des EVOIII-Trägermaterials wurde es möglich, die Kationenaustauschkapazität homogen einzustellen und die Herstellung agglomerierter Anionenaustauscher anzugehen. Es wurden Trägermaterialien mit einer Kationenaustauschkapazität von 0–85 μequiv hergestellt und charakterisiert. Zur Funktionalisierung wurden verschiedene Polyelektrolyte synthetisiert, die quartäre Ammoniumgruppen in der Hauptkette tragen, welche weitläufig als Ionene bezeichnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedenste Spacer innerhalb der Austauscherfunktionen verwendet und auf die resultierenden Trennleistungen untersucht. Anwendung fanden unter anderem Alkylketten als Spacer, aber auch aromatische und solche mit weiteren Funktionalitäten. Die so hergestellten Anionenaustauscher besitzen eine Anionenaustauschkapazität im optimalen Bereich zum Einsatz in der suppressierten Anionenchromatographie, was bislang als unmöglich galt. Bemerkenswert an diesen Anionenaustauschern ist, dass sich diese durch exzellente Trennleistungen auszeichnen und unter diversen chromatographischen Bedingungen stabil sind.

Die erhaltenen Trennleistungen liegen auf und teilweise über dem Niveau der besten kommerziellen pellikularen Anionenaustauscher und zeigen perfekte Signalsymmetrien. Bei diesen Anionenaustauschern gelang eine gute Charakterisierung und Optimierung der Synthesebedingungen. So ist es beispielsweise durch Variation der absorbierten Ionenmenge möglich, einerseits hochkapazitative Anionenaustauscher für große Probenvolumina zu generieren, andererseits Anionenaustauscher niedriger Kapazität für sehr schnelle, aber Basislinien getrennte Auflösung der Standardanalyten zu gewährleisten. Zudem können diese Anionenaustauscher auch durch die Kompatibilität zu stark alkalischen Eluenten zur Trennung von organischen Analyten genutzt werden, wobei hier die Ausnutzung der Gradiententechnik notwendig wird. Zusätzlich finden diese Anionenaustauscher ebenfalls in der Trennung von Kohlenhydraten Verwendung, da sie ungewöhnlich hohe Retentionszeiten in Relation zur erhaltenen Anionenaustauschkapazität für Kohlenhydrate aufweisen.

Die so erhaltenen Materialien eignen sich hervorragend zur Trennung von Anionen und zeichnen sich durch hohe Trennleistungen aus und zeigen annähernd perfekte Signalsymmetrien. Diese Art der stationären Phase stellt damit die vierte oberflächenfunktionalisierte stationäre Phase dar, die im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelt wurde. Sie widerlegt erneut, dass oberflächenfunktionalisierte Anionenaustauscher in der Trennleistung der pellikularen Austauscher nachstehen. Das Konzept der EVOIII-Trägermaterialien wurde veröffentlicht und patentrechtlich geschützt.

Zusätzlich kam im Rahmen dieser Arbeit ein kommerziell erhältlicher Polyelektrolyt zum Einsatz, der ebenfalls charakterisiert wurde. Dieser unterscheidet sich von den vorgestellten Ionen in der Hinsicht, dass sich die Anionenaustauscherfunktionen in den Seitenketten befinden und die Kette weniger flexibel ist. Unter dem Gesichtspunkt des entwickelten Konzeptes der räumlichen Ladungstrennung wird bei diesen Polyelektrolyten, unabhängig von der Kompensation durch die Ladungen des Trägermaterials, Anionenaustauschkapazität erhalten, was experimentell bestätigt werden konnte. Durch den Einsatz des EVOIII-Trägermaterials resultiert im Einklang mit dem Konzept nun eine adäquate Anionenaustauschkapazität, die bislang nicht realisiert werden konnte. Die so erhaltenen Anionenaustauscher zeichnen sich durch eine bisher nicht realisierbare Selektivität aus, die für spezielle Fragestellungen in der Analytik von immensem Vorteil ist.

Die hier vorgestellten Synthesemöglichkeiten und Konzepte sind im Bereich der Anionenchromatographie bislang unbekannt gewesen. Durch die Breite der hergestellten und untersuchten Anionenaustauscher auf dem Gebiet der Anionenchromatographie konnten Ergebnisse erhalten und Konzepte erarbeitet werden, die bislang in diesem Maße nicht möglich waren. Die hier vorgestellten Konzepte lassen sich aber auch auf andere Trägermaterialien übertragen, sofern diese in naher Zukunft kommerzialisiert oder realisiert werden. Bislang sind monolithische Phasen für die Anionenchromatographie nur im Labormaßstab verfügbar, so dass hier noch ein großer Entwicklungsbedarf besteht. Die Übertragung der EVOIII-Methode auf die Herstellung von Anionenaustauschern dürfte ebenfalls eine deutliche Verbesserung auf dem Gebiet der oberflächenfunktionalisierten Monolithen mit sich bringen, da die Nachteile der konventionellen Funktionalisierung mit denen der sphärischen Trägermaterialien identisch sind. Somit sind die hier vorgestellten Konzepte auch auf monolithische Phasen übertragbar und besitzen allgemeine Gültigkeit. Dies gilt auch für die EVOIII-Sulfonierung von monolithischen Phasen. Einige Vertreter pellikularer Monolithen sind schon bekannt und werden durch die gleiche konventionelle Synthese mit den selben Problemen gewonnen. So könnte eine Übertragung der hier entwickelten und vorgestellten EVOIII-Methode ebenfalls die gefundenen Verbesserungen in Bezug auf die erhaltenen Signalsymmetrien zeigen, da die pellikularen Anionenaustauscher diese unabhängig vom verwendeten Trägermaterial aufweisen.

Die EVOIII-Methoden der Funktionalisierung und Sulfonierung sind bereits an Hersteller übertragen worden, die Methoden für Anionenaustauscher auf Basis der EVOIII-Trägermaterialien mit Polyelektrolyten werden folgen. In Bezug auf die zu verwendende Funktionalisierung, in diesem Fall die Ionene, könnte auf Basis der hier gezeigten Ionene direkt eine Kommerzialisierung erfolgen. Es bleibt dennoch zu hoffen, dass durch neuartige Synthesen und verbesserte Charakterisierungsmöglichkeiten der Ionene die Selektivitäten noch flexibler eingestellt werden können. Durch Verwendung eines kommerziellen Polyelektrolyten konnte schon gezeigt werden, dass es möglich ist, bislang unbekannte Selektivitäten durch diesen zu erreichen, wobei im Rahmen dieser Arbeit nicht erläutert werden konnte, worauf die Beobachtungen beruhen.

Entwicklungsbedarf besteht vor allem auf dem Gebiet der Applikation der hier entwickelten und der bisher bekannten Anionenaustauschern. Bislang werden Anionenaustauscher nur für wenige Analyte eingesetzt, die die Zahl der in der Gaschromatographie analysierten Analyte um Größenordnung verfehlt. Trotz der Wichtigkeit, Substanzen mit der Anionenchromatographie für die Umwelt zu analysieren, wäre es wünschenswert, weitaus mehr Analyte mit einzubeziehen. Salze organischer Säuren und Kohlenhydrate gewinnen immer stärker an Interesse für die moderne Analytik. Gerade auf diesem Gebieten sind die größten Entwicklungen noch zu erwarten und konnten in dieser Arbeit ansatzweise untersucht werden. Ein zukünftiges Forschungsgebiet wäre die Entwicklung von Applikationen basierend auf den jeweiligen EVOIII-Anionenaustauschern oder eine weiterführende Grundlagenforschung unter Einbezug biochemischer Fragestellungen.

Sofern das Gebiet der Biochemie über diese Anionenaustauscher zugänglich ist, besteht eine Möglichkeit, die Applikationen soweit zu entwickeln, dass auch die klinische Chemie profitieren könnte. Dieses Gebiet hat sich mit einer großen Verantwortung der Gesellschaft gegenüber verschrieben und wird zur Zeit durch Techniken der Massenspektrometrie dominiert, obwohl sich die analytische Fragestellung der quantitativen und qualitativen Analyse von Aminosäuren auch für die Anionenchromatographie eignen würden.

Alle im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Anionenaustauscher zeigen Trennleistungen, die auf höchstem Niveau angesiedelt sind und teils drastische Verbesserungen in Hinsicht auf die chromatographischen Eigenschaften aufweisen. Zudem zeichnen sich die vorgestellten Anionenaustauscher durch eine deutlich vereinfachte Synthetisierbarkeit aus, weshalb die in dieser Arbeit entwickelten Konzepte auf praktischem und theoretischem Gebiet für zukünftige Forschungsprojekte von großer Wichtigkeit sein werden.

12 Experimenteller Teil

12.1 Gerätespezifikationen

Zum Einsatz kamen die in Tabelle 12.1 auf der nächsten Seite aufgeführten Geräte. Die Laborausstattung entsprach dem üblichen verwendeten Standard.

12.2 Verwendete Chemikalien und Reagenzien

Die zum Einsatz gekommen Reagenzien und Chemikalien sind in Tabelle 12.2 auf Seite 329 aufgeführt. Zur Synthese diente bidestilliertes Wasser, für analytische Zwecke wurde auf Reinstwasser, Fa. Millipore, zurückgegriffen, das ebenfalls im Fachbereich Chemie eigens aufbereitet wird.

12.3 Funktionalisierungsreaktionen von präfunktionellen Gruppen

12.3.1 Tetrahydrofurfurylringöffnung mit Bromwasserstoffsäure

In einem 50 ml Zweihalskolben werden 10,0 g des umzusetzenden Materials, Latexemulsion oder Trägermaterialsuspension, gegeben. Der Kolben wird unter Eiskühlung und Rühren auf 273 K abgekühlt. Nach Erreichen der Temperaturkonstanz werden über den aufgesetzten Tropftrichter tropfenweise 10 ml 33% HBr in Eisessig zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionsmischung auf 333 K unter Rühren erwärmt. Im Falle einer Latexemulsion läßt man diese Emulsion 18 Stunden rühren. Im Falle von mechanisch weniger belastbaren Trägermaterials verkürzt sich die Reaktionsdauer auf zwei Stunden. Die Mischung läßt man anschließend auf Raumtemperatur abkühlen.

12.3.2 Nukleophile Substitution einer Hydroxygruppe durch Brom an HPMA

In einem 100 ml Dreihalskolben werden 2,0 g des umzusetzenden HPMA-haltigen Trägermaterials gegeben. Anschließend werden unter Eiskühlung tropfenweise über die Dauer von einer Stunde 20 ml 33% HBr in Eisessig unter Rühren zugegeben. Die erhaltene Suspension wird anschließend für zwei Stunden auf 333 K erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension auf Eis gegeben und abfiltriert. Der Filtrückstand wird zweimal mit Wasser gewaschen.

Tabelle 12.1: Eingesetzte Geräte für Synthesen und Analysen

Anwendung	Spezifikationen
HPLC-Pumpe (Kapazitätsbestimmung)	HPLC-Pump 64, Knauer
Titration	785 DMP Titrino
Ionenenchromatographie System 1	Modulares IC-System, Metrohm 766 IC Sample Processor 709 IC Pump, Ausführung Stahl 733 IC Separation Center 752 Pump Unit 753 Suppressor Modul 732 IC Detector
Ionenenchromatographie System 2	Modulares IC-System, Metrohm 766 IC Sample Processor 2 x 709 Solvent Delivery Unit 733 IC Separation Center Säulenthmostat 828 IC Dual Suppressor 732 IC Detector
Ionenchromatographie Interface	762 Interface, Metrohm
Säulenkörper PEEK	100 x 4 mm, Metrohm 250 x 4 mm, Metrohm
Säulenkörper Stahl	100 x 4 mm, CS 150 x 4 mm, CS 75 x 4 mm, CS 50 x 4 mm, CS
Photonenkorrelationsspektrometer	N4 Plus Particle Sizer, Coulter Diluent: Water Viscosity: 1,002 Centipoise Refractive Index: 1,333 Angle: 90 ° Time: Automatic
Coulter-Counter-Verfahren	Multisizer 3, Beckman-Coulter
Rührwerke	RCT basic, IKA
Umwälzthermostat	C35, Haake
Polymerisationsreaktoren	Einzelstücke, Universität Hannover Volumen: 250 ml Anschlüsse: 2 x NS14,5, 1 x NS29 Schutzgas: Stickstoff Ausführungen: rund (Abk. r), zylindrisch (Abk. z) Temperierbarer Glasmantel
AFM	Multimode AFM-Gerät Controller: Nanoscope

Tabelle 12.2: Eingesetzte Chemikalien und Reagenzien für Synthesen und Analysen

Bezeichnung	Summenformel/Abk.	Qualität	Bezugsquelle
2-Hydroxypropylmethacrylat	HPMA	>97%	Röhm
33 % Bromwasserstoffsäure	HBr in HOAc	pract.	Fluka
4-Chlorstyrol	Cl-Sty	>97%	Fluka
4-Vinylbenzylchlorid (>90%)	VBC stab.	tech.	Fluka
4-Vinyl-benzolsulfonsäure	VBCSO	tech.	Fluka
4-Vinyltoluol	VT	p.A.	Fluka
Aceton	-	rein	Universität Marburg
Ammoniumformiat	CH ₅ NO ₂	>97%	Fluka
Bernsteinsäure	C ₄ H ₆ O ₄	>99,5%	Fluka
Calciumgluconat	C ₁₂ H ₂₂ CaO ₁₄	>98,5%	Fluka
Citronensäure	C ₆ H ₈ O ₇	>99,5%	Fluka
Dinatriumhydrogenphosphat	Na ₂ HPO ₄	p.A.	Universität Marburg
Divinylbenzol (55%)	DVB	tech.	Aldrich
Ethanol	EtOH	rein	Universität Marburg
Ethylenglycoldimethacrylat	EGDMA	>98%	Röhm
Glutarsäureanhydrid	C ₅ H ₆ O ₃	>95%	Fluka
Glycidylmethacrylat	GMA	purum	Fluka
Kaliumchlorid	KCL	p.A.	Roth
Kaliumperoxodisulfat	K ₂ S ₂ O ₈	p.A.	Merck
Malonsäure	C ₃ H ₄ O ₄	>99%	Fluka
N,N-Dimethylethanolamin	DMEA	zur Synthese	Merck
N,N-Dimethylethylamin	EDMA	zur Synthese	Merck
Natriumacetat	-	rein	Universität Marburg
Natriumadipat	-	rein	Universität Marburg
Natriumbromat	NaBrO ₃	p.A.	Fluka
Natriumbromid	NaBr	p.A.	Riedel-de-Haën
Natriumcarbonat	Na ₂ CO ₃	p.A.	Grüssing
Natriumchlorid	NaCl	p.A.	Riedel-de-Haën
Natriumdodecylsulfat	SDS	purum	Fluka
Natriumfluorid	NaF	p.A.	Riedel-de-Haën
Natriumhydrogencarbonat	NaHCO ₃	p.A.	Riedel-de-Haën
Natriumhydroxid	NaOH	Suprapure	BASF
Natriumlactatlösung (50%)	C ₃ H ₅ NaO ₃	purum	Fluka
Natriummaleinat	C ₄ H ₂ Na ₂ O ₄	>98%	Fluka
Natriumnitrat	NaNO ₃	p.A.	Grüssing
Natriumnitrit	NaNO ₂	p.A.	Serva
Natriumsulfat	Na ₂ SO ₄	p.A.	Merck
N-Methyldiethanolamin	DEMA	pract.	Fluka
Oxalsäure	C ₂ H ₂ O ₄	>99,5%	Fluka
Perchlorsäure (70%)	HClO ₄	p.A.	Riedel-de-Haën
Propionsäure	-	rein	Universität Marburg
Salzsäure (37%)	HCl	p.A.	Riedel-de-Haën
Schwefelsäure (98%)	H ₂ SO ₄	p.A.	Riedel-de-Haën
Styrol	Sty	tech.	BASF
Tetrahydrofurfurylmethacrylat	THFMA	>98 %	Röhm
Triethanolamin	TEA	pract.	Fluka
Triethylamin	TEtA	p.A.	Fluka
Vinylbenzylchlorid (70% m, 30% p)	VBC	purum	Fluka
Weinsäure	C ₄ H ₆ O ₆	>99,5%	Fluka

12.3.3 Aminierung von Chlormethylgruppen

Im Falle von Latexemulsion wird wie folgt vorgegangen: In einen 50 ml Kolben werden 10,0 ml Latexemulsion gegeben. Unter ständigem Rühren werden 10,0 ml Ethanol und 20,0 ml tertiäres Amin (EDMA, DMEA, DEMA, TEA) zugegeben. Die Emulsion wird anschließend im Ultraschallbad 3 Minuten behandelt. Nach dem Erwärmen auf 353 K (EDMA: 313 K) lässt man die Emulsion 18 Stunden rühren. Die Emulsion wird abgekühlt, gegebenenfalls verdünnt und im Kühlschrank gelagert.

Im Falle von oberflächenfunktionalisierten Trägermaterialien werden schonendere Bedingungen gewählt. Das trockene Polymer (Einwaage bis 5,0 g) wird in einen Rundkolben gegeben und trocken gerührt, bis keine größeren Agglomerate mehr zu erkennen sind. Anschließend werden 20,0 ml Ethanol zugegeben. Zu der erhaltenen weißen Suspension werden 20,0 ml tertiäres Amin gegeben. Die Emulsion wird anschließend für vier Stunden auf 353 K (EDMA: 313 K) erwärmt. Die Suspension wird abgekühlt, filtriert und zwei mal mit Ethanol gewaschen. Der Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Abweichungen von dieser Vorschrift sind bei den jeweiligen Synthesen gesondert erwähnt.

12.4 Beschichtungsreaktionen von Trägermaterial

Durch die EVOI-Methode können Trägermaterialien durch eine Beschichtung präfunktionalisiert werden. Beispielfhaft sind einige Synthesen im Folgendem aufgeführt. Sofern für weitere Reaktionen abweichende Synthebedingungen zur Anwendung kamen, sind diese gesondert erwähnt.

12.4.1 Konventionelle Sulfonierung des Trägermaterials

In einem 250 ml Rundkolben werden 10,0 g des trockenen PS/DVB-Grundpolymers mit 50,0 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Der Kolben wird verschlossen und kräftig geschüttelt, woraufhin sich die Suspension rotbraun färbt. Die Mischung wird vier Stunden bei einer Temperatur von 333 K in einem Ultraschallbad behandelt. Der Verschlussstopfen wird zuvor durch ein Absaugstück ersetzt, um die entstehenden Dämpfe in den Abzug leiten zu können. Während dieser Prozedur wird alle 30 Minuten die Suspension geschüttelt, um aufgeschwommenes Polymer ebenfalls komplett umzusetzen.

Anschließend wird die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und langsam unter Rühren in 200 ml eisgekühlte 9 mol L⁻¹ Schwefelsäure gegeben. Die Suspension wird durch eine D3-Filterplatte filtriert. Dabei werden die Rückstände im Reaktionsgefäß und im Becherglas mit 3 mol L⁻¹ Salzsäure auf den Filterkuchen überführt. Der Filterkuchen ändert bei diesem pH-Wert die Farbe auf violett. Der gesamte Rückstand wird mit 200 ml 3 mol L⁻¹ Salzsäure erneut aufgenommen und aufgeschlämmt. Anschließend wird erneut abfiltriert. Diesen Vorgang wiederholt man mit 1 mol L⁻¹ Salzsäure, 1 mol L⁻¹ Ammoniumhydroxidlösung, 1 mol L⁻¹ Salzsäure und Wasser. Der Rückstand wird im Exsikkator über Silikagel im Vakuum getrocknet.

Zur Aufarbeitung unterzieht man das Material sieben Sedimentationen und einer nassen Filtration durch ein 40 µm Sieb. Nach dem Trocknen unter Vakuum wird ein hellbrauner, sehr feiner Feststoff erhalten.

12.4.2 Synthesen zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit

In den trockenen Reaktor wurde das getrocknete Trägermaterial P040302Bpc gegeben. Dieses wurde trocken gerührt, bis keine größeren Agglomerate mehr vorhanden waren. Anschließend werden 80,0 ml H₂O und 20,0 ml Ethanol in den Reaktor gegeben und unter Rühren die Suspension auf die vorgegebene Temperatur unter Stickstoff als Schutzgas erwärmt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird das Monomer zugegeben und 5 Minuten gerührt. Danach werden 0,21 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 4,00 ml H₂O, zugegeben.

Tabelle 12.3: Reaktionsbedingungen zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Beschichtungsreaktionen

ident _{Synthese}	D090804R1	D090804R2	D090804R6	D090804R10
Trägermaterial	4,50 g P040302Bpc	2,50 g P040302Bpc	2,50 g P040302Bpc	2,50 g P040302Bpc
Monomer	6,20 g VBC	1,30 g VBC	1,30 g VBC	1,30 g VBC
Monomer-Polymer-Verhältnis / m/m	1,378	0,520	0,520	0,520
Temperatur / K	313	313	328	343
Reaktionsdauer / h	18	4	4	4
Funktionalisierung	DMEA	DMEA	DMEA	DMEA
ident _{Säule}	gelartige Masse	gelartige Masse	D090804R6DMEA	D090804R10DMEA

Dies dient zugleich als Startpunkt der Reaktion. Die Suspension wird über die Reaktionsdauer auf der vorgegebenen Temperatur unter Schutzgas gerührt. Anschließend wird die Suspension auf 278 K abgekühlt und der Feststoff abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Die Einwaagen der Synthese sind in Tabelle 12.3 gezeigt.

Zur Funktionalisierung wird das erhaltene Produkt in einem 100 ml Rundkolben mit 20,0 ml Ethanol suspendiert. Danach werden 20 ml des umzusetzenden Amins zugegeben und die Suspension 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend lässt man die weiße Suspension abkühlen und filtriert den Feststoff ab. Nach Waschen mit Ethanol wird das erhaltene Produkt in 200 ml Sedimentationslösung (175 ml Ethanol und 25 ml Cyclohexanol) 24 Stunden sedimentiert. Die überstehende Lösung wird entfernt, der Feststoff erneut mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

12.4.3 Beschichtungen unpolarer Trägermaterialien nach der EVOI-Methode

In den trockenen Reaktor wurde das getrocknete Trägermaterial gegeben. Dieses wurde trocken gerührt, bis keine größeren Agglomerate mehr vorhanden waren. Anschließend werden 80 ml H₂O und 20 ml Ethanol in den Reaktor gegeben und unter Rühren die Suspension auf die vorgegebene Temperatur unter Stickstoff als Schutzgas erwärmt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur (Standard: 343 K) wird das Monomer zugegeben und 5 Minuten gerührt. Danach wird Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 4,00 ml H₂O, zugegeben. Dies dient zugleich als Startpunkt der Reaktion. Die Suspension wird über die Reaktionsdauer auf der vorgegebenen Temperatur unter Schutzgas gerührt (siehe Tabelle 12.4 auf der nächsten Seite). Anschließend wird die Suspension auf 278 K abgekühlt und der Feststoff abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

Zur Funktionalisierung wird das erhaltene Produkt in einem 100 ml Rundkolben mit 20 ml Ethanol suspendiert. Danach werden 20 ml des umzusetzenden Amins zugegeben und die Suspension 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend lässt man die weiße Suspension abkühlen und filtriert den Feststoff. Nach Waschen mit Ethanol wird das erhaltene Produkt in 200 ml Sedimentationslösung (175 ml Ethanol und 25 ml Cyclohexanol) 24 Stunden sedimentiert. Dieser Schritt wird gegebenenfalls wiederholt, um das Trägermaterial von Feinanteil zu befreien. Die überstehende Lösung wird entfernt, der Feststoff erneut mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

12.5 Beschichtete Trägermaterialien durch die EVOII-Methode

Durch die EVOII-Methode können Trägermaterialien durch eine Pfropfpolymerisation funktionalisiert werden. Beispielhaft sind einige Synthesen im Folgendem aufgeführt. Sofern für weitere Reaktionen abweichende Synthesebedingungen zur Anwendung kamen, sind diese gesondert erwähnt.

12.5. BESCHICHTETE TRÄGERMATERIALIEN DURCH DIE EVOII-METHODE

Tabelle 12.4: Reaktionsbedingungen zur Untersuchung der Beschichtungsreaktionen nach der EVOI-Methode. Verwendung findende Monomere auf Basis von Styrol-Derivaten und Methacrylaten. Die Beschichtungsreaktionen wurden teilweise mit quervernetzenden Monomeren durchgeführt.

<i>ident_{Synthese}</i>	D090804R14c	D090804R14e	D090804R14b	D090804R14f
Trägermaterial	2,50 g P040302Bpc	2,50 g P040302Bpc	2,50 g P040302Bpc	2,50 g P040302Bpc
Monomer 1	0,25 g VBC	0,38 g VBC	0,50 g VBC	0,75 g VBC
Funktionalisierung	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA
Sedimentationen	1	1	1	1
<i>ident_{Säule}</i>	D09R14cEDMA	D09R14eEDMA	D09R14bEDMA	D09R14fEDMA
Kapazität / μ equiv	150	160	165	290

<i>ident_{Synthese}</i>	D090804R14a	D090804R14g	D090804R14d	D090804R15
Trägermaterial	2,50 g P040302Bpc	2,50 g P040302Bpc	2,50 g P040302Bpc	2,50 g P040302Bpc
Monomer 1	1,00 g VBC	1,25 g VBC	1,50 g VBC	2,50 g VBC
Funktionalisierung	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA
Sedimentationen	1	1	2	3
<i>ident_{Säule}</i>	D09R14aEDMA	D09R14gEDMA	nicht konfektionierbar	nicht konfektionierbar
Kapazität / μ equiv	460	542		

<i>ident_{Synthese}</i>	D090804R16	DR33GMA-3000	DR33GMA-2000	DR33GMA-1000
Trägermaterial	2,50 g P040302Bpc	2,00 g P170402SAP3	2,00 g P170402SAP3	2,00 g P170402SAP3
Monomer 1	4,00 g VBC	3,00 g GMA	2,00 g GMA	1,00 g GMA
Funktionalisierung	gelartige Substanz, nicht weiter umsetzbar	EDMA	EDMA	EDMA
Sedimentationen		1	1	1
<i>ident_{Säule}</i>		DR33G-3000A	DR33G-2000A	DR33G-1000A

<i>ident_{Synthese}</i>	AB100-0	AB100-100	AB100-200	AB100-300
Trägermaterial	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc
Monomer 1	0,10 g VBC	0,10 g VBC	0,10 g VBC	0,10 g VBC
Monomer 2	-	0,10 g DVB	0,20 g DVB	0,30 g DVB
Funktionalisierung	DEMA	DEMA	DEMA	DEMA
Sedimentationen	1	1	1	1
<i>ident_{Säule}</i>	AB100-0A	AB100-100A	AB100-200A	AB100-300A

<i>ident_{Synthese}</i>	AB100-400	DR38GMAQV-3000	DR38GMAQV-2000
Trägermaterial	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P170402SAP3	2,00 g P170402SAP3
Monomer 1	0,10 g VBC	3,00 g GMA	2,00 g GMA
Monomer 2	0,40 g DVB	1,00 g BDDMA	1,00 g BDDMA
Funktionalisierung	DEMA	EDMA	EDMA
Sedimentationen	1	1	1
<i>ident_{Säule}</i>	AB100-400A	DR38GMAQV-3000A	DR38GMAQV-2000A

12.5.1 Synthese von Vinylbenzyl dimethylethylamin-Reaktionslösung

In einem trockenen 100 ml Rundkolben werden 10,0 ml stabilisiertes Vinylbenzylchlorid in 20,0 ml Ethanol vorgelegt. Nach der langsamen Zugabe von 9,20 ml (1,2 eq) Ethyldimethylamin wird die klare Lösung 180 Minuten bei 313 K erwärmt. Die orange, ethanolische Lösung von Vinylbenzyl dimethylethylamin (VBCEDMA) wird im Kühlschrank bei 277 K gelagert.

12.5.2 Synthese von Vinylbenzyl diethanolmethylamin-Reaktionslösung

In einem trockenen 100 ml Rundkolben werden 10,0 ml stabilisiertes Vinylbenzylchlorid in 20,0 ml Ethanol vorgelegt. Nach der langsamen Zugabe von 9,75 ml (1,2 eq) Diethanolmethylamin wird die klare Reaktionslösung unter Rühren 3 Stunden auf 313 K temperiert. Die orange, ethanolische Lösung von Vinylbenzyl ethanolmethylamin (VBCDEMA) wird im Kühlschrank bei 277 K gelagert.

12.5.3 Synthese von Vinylbenzyl dimethylaminoethanol-Reaktionslösung

In einem trockenen 100 ml Rundkolben werden 10,0 ml stabilisiertes Vinylbenzylchlorid in 20,0 ml Ethanol vorgelegt. Nach der langsamen Zugabe von 8,7 ml (1,2 eq) Dimethylaminoethanol wird die klare Lösung 180 Minuten bei 313 K erwärmt. Die erhaltene orange, ethanolische Lösung von Vinylbenzyl dimethylaminoethanol (VBCDMEA) wird im Kühlschrank bei 277 K gelagert.

12.5.4 Beschichtung von Trägermaterial mit funktionellem Vinylbenzylchlorid

In den trockenen Reaktor wurde das getrocknete Trägermaterial P040302Bpc gegeben. Dieses wurde trocken gerührt, bis keine größeren Agglomerate mehr vorhanden waren. Anschließend werden 80,0 ml H₂O und 20,0 ml Ethanol in den Reaktor gegeben und unter Rühren die Suspension auf die vorgegebene Temperatur unter Stickstoff als Schutzgas erwärmt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird das Beschichtungsagenz zugegeben und 5 Minuten gerührt. Danach wird Kaliumperoxodisulfat zugegeben. Dies dient zugleich als Startpunkt der Reaktion. Die Suspension wird über die Reaktionsdauer von 4 Stunden bei 343 K unter Schutzgas gerührt (siehe Tabelle 12.5 auf der nächsten Seite). Anschließend wurde die Suspension auf 278 K abgekühlt und der Feststoff abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

Das erhaltene Produkt wird in 200 ml Sedimentationslösung (175 ml Ethanol und 25 ml Cyclohexanol) 24 Stunden sedimentiert. Die überstehende Lösung wird entfernt, der Feststoff erneut mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

12.5.5 Einfluss der Monomermenge auf die Beschichtungsreaktion mit ionischen Monomeren

In den trockenen Reaktor wurde das getrocknete Trägermaterial P040302Bpc gegeben. Dieses wurde trocken gerührt, bis keine größeren Agglomerate mehr vorhanden waren. Anschließend werden 80,0 ml H₂O und 20,0 ml Ethanol in den Reaktor gegeben und unter Rühren die Suspension auf die vorgegebene Temperatur unter Stickstoff als Schutzgas erwärmt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur werden 5,0 ml Beschichtungsreagenz zugegeben und 5 Minuten gerührt. Danach wird Kaliumperoxodisulfat zugegeben. Dies dient zugleich als Startpunkt der Reaktion. Die Suspension wird über die Reaktionsdauer bei 343 K unter Schutzgas gerührt (siehe Tabelle 12.6 auf Seite 335). Anschließend wurde die Suspension auf 278 K abgekühlt und der Feststoff abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

Tabelle 12.5: Reaktionsbedingungen zur Beschichtung von Trägermaterial mit funktionellem Vinylbenzylchlorid.

ident _{Synthese}	DR19	DR19-2	DR21EDMA
Trägermaterial	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc
Beschichtungs- Agens	2,00 ml VBCEDMA	10,00 ml VBCEDMA	7,50 ml VBCEDMA
Initiator / mg	210	420	420
Funktionalisierung	EDMA	EDMA	EDMA
Sedimentationen	1	1	1

ident _{Synthese}	DR22EDMA	DR23EDMA	DR23DMEA
Trägermaterial	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc
Beschichtungs- Agens	5,00 ml VBCEDMA	10,00 ml VBCEDMA	10,00 ml VBCDMEA
Initiator / mg	420	420	420
Funktionalisierung	EDMA	EDMA	DMEA
Sedimentationen	1	1	1

Das erhaltene Produkt wird in 200 ml Sedimentationslösung (175 ml Ethanol und 25 ml Cyclohexanol) 24 Stunden sedimentiert. Die überstehende Lösung wird entfernt, der Feststoff erneut mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

12.5.6 Weitere Funktionalisierungen durch die EVOII-Methode

In den trockenen Reaktor wurde das getrocknete Trägermaterial gegeben. Dieses wurde trocken gerührt, bis keine größeren Agglomerate mehr vorhanden waren. Anschließend werden 80,0 ml H₂O und 20,0 ml Ethanol (Abweichungen von der Synthesevorschrift sind in den jeweiligen Kapiteln angegeben) in den Reaktor gegeben und unter Rühren die Suspension auf die vorgegebene Temperatur unter Stickstoff als Schutzgas erwärmt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird das Beschichtungsreagenz zugegeben und 5 Minuten gerührt. Danach wird Kaliumperoxodisulfat zugegeben. Dies dient zugleich als Startpunkt der Reaktion. Die Suspension wird über die Reaktionsdauer bei 343 K unter Schutzgas gerührt (siehe Tabelle 12.7 auf Seite 336). Anschließend wurde die Suspension auf 278 K abgekühlt und der Feststoff abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

Das erhaltene Produkt wird in 200 ml Sedimentationslösung (175 ml Ethanol und 25 ml Cyclohexanol) 24 Stunden sedimentiert. Die überstehende Lösung wird entfernt, der Feststoff erneut mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

12.6 Funktionalisierte Trägermaterialien durch die EVOIII-Methode

Durch die EVOIII-Methode können Trägermaterialien durch eine Pfropfpolymerisation mit Ionomeren funktionalisiert werden. Beispielhaft sind einige Synthesen im Folgendem aufgeführt. Sofern für weitere Reaktionen abweichende Synthesebedingungen zur Anwendung kamen, sind diese gesondert erwähnt.

Tabelle 12.6: Synthesebedingungen zur Untersuchung des Einflusses der Monomermenge auf die Beschichtungsreaktion ionischer Monomere

ident _{Synthese}	DR24	DR25	DR26
Trägermaterial	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc
Beschichtungs- Agenz / ml	5,0 ml VBCEDMA	5,0 ml VBCEDMA	5,0 ml VBCEDMA
Initiator / mg	300	550	200
Funktionalisierung	EDMA	EDMA	EDMA
Sedimentationen	1	1	1

ident _{Synthese}	DR27	DR28	DR29
Trägermaterial	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc
Beschichtungs- Agenz / ml	5,0 ml VBCEDMA	5,0 ml VBCEDMA	5,0 ml VBCEDMA
Initiator / mg	700	100	0
Funktionalisierung	EDMA	EDMA	EDMA
Sedimentationen	1	1	1

12.6.1 Untersuchungen zum Einfluss der Monomermenge auf die Beschichtungsreaktion ionischer Monomere

In den trockenen Reaktor wurde das getrocknete Trägermaterial P041005Bpc gegeben. Dieses wurde trocken gerührt, bis keine größeren Agglomerate mehr vorhanden waren. Anschließend werden 80,0 ml H₂O und 20,0 ml Ethanol in den Reaktor gegeben und unter Rühren die Suspension auf die vorgegebene Temperatur unter Stickstoff als Schutzgas erwärmt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird N-(Vinylbenzyl)-N,N-Diethanolmethylammoniumchlorid zugegeben und 5 Minuten gerührt. Danach wird Kaliumperoxodisulfat zugegeben. Dies dient zugleich als Startpunkt der Reaktion. Die Suspension wird über die Reaktionsdauer von 4 Stunden bei 343 K unter Schutzgas gerührt (siehe Tabelle 12.8 auf Seite 337). Anschließend wurde die Suspension auf 278 K abgekühlt und der Feststoff abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

Das erhaltene Produkt wird in 200 ml Sedimentationslösung (175 ml Ethanol und 25 ml Cyclohexanol) 24 Stunden sedimentiert. Die überstehende Lösung wird entfernt, der Feststoff erneut mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

12.6.2 Synthese von N,N'-(Divinylbenzyl)-N,N,N',N'-Tetramethylethylendiammoniumdichlorid

In einem trockenen 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Schutzgasanschluss werden 10,00 ml (0,071 mol) stabilisiertes Vinylbenzylchlorid vorgelegt und unter Rühren mit Stickstoff gespült. Mittels eines Septums werden 1,07 ml (0,007 mol) N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin tropfenweise über 1 Stunde zugegeben. Dabei bildet sich in der orangenen Lösung ein gelber Feststoff. Anschließend lässt man 3 Stunden bei Raumtemperatur rühren und filtriert den Feststoff ab. Dieser wird mit Hexan mehrmals gewaschen. Der erhaltene kristalline, weiße Feststoff (FSTMEDA) wird im Hochvakuum getrocknet.

¹H-NMR (D₂O, δ ppm): 3,3 (s, 12H), 4,1 (s, 4H), 4,75 (s, 4H), 5,5–5,7 (dd, 2H), 5,9 (dd, 2H), 6,2 (m, 2H), 7,7 (m, 8H).

Unterkapitel 12.6.2: Synthese von N,N'-(Divinylbenzyl)-N,N,N',N'-Tetramethylethyldiammoniumdichlorid

Tabelle 12.7: Daten der Synthese der Funktionalisierungen durch die EVOII-Methode zur Funktionalisierung einer unpolaren Trägermaterialoberfläche.

ident _{Synthese}	DR21-125	DR21-100	DR21-75	DR21-50
Trägermaterial	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc
Ionomerlösung	VBCEDMA	VBCEDMA	VBCEDMA	VBCEDMA
Menge / ml	12,50	10,00	7,50	5,00
KPS	420 mg	420 mg	420 mg	420 mg
Funktionalisierung	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA
ident _{Säule}	DR21-125EDMA	DR21-100EDMA	DR21-75EDMA	DR21-50EDMA
Kapazität / μ equiv	61,0	85,0	133,0	174,0

ident _{Synthese}	DR27-2	DR27-3	DR27-4	DR27-5
Trägermaterial	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc
Ionomerlösung	VBCEDMA	VBCEDMA	VBCEDMA	VBCEDMA
Menge / ml	5,00	5,00	5,00	5,00
KPS	200 mg	200 mg	200 mg	200 mg
Umsetzungsdauer / h	2	3	4	5
Funktionalisierung	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA
ident _{Säule}	DR27-2EDMA	DR27-3EDMA	DR27-4EDMA	DR27-5EDMA
Kapazität / μ equiv	45,2	64,8	88,8	86,4

ident _{Synthese}	DS30-1	DS30-2	DS30-3	DR28-x
Trägermaterial	2,00 g P040302Bpc	4,00 g P040302Bpc	6,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc
Ionomerlösung	VBCEDMA	VBCEDMA	VBCEDMA	VBCEDMA
Menge / ml	10,0	20,0	30,0	5,0
KPS	400 mg	800 mg	1200 mg	100 mg
Funktionalisierung	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA
ident _{Säule}	DS30-1EDMA	DS30-2EDMA	D30-3EDMA	DR28-xEDMA
Kapazität / μ equiv	90,1	93,4	97,8	-

ident _{Synthese}	DS32-1	DS32-2	DS32-3	DS31-2
Trägermaterial	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc	2,00 g P040302Bpc	4,00 g P0504005Cpc
Ionomerlösung	VBCEDMA	VBCDMEA	VBCDEMA	VBCEDMA
Menge / ml	10,0	10,0	10,0	20
KPS / mg	400	400	400	800
Funktionalisierung	EDMA	DMEA	DEMA	EDMA
ident _{Säule}	DS32-1EDMA	DS32-2DMEA	D32-3DEMA	DS31-2EDMA
Sedimentationen	1	1	1	1
Kapazität / μ equiv	82,0	68,8	62,2	-

ident _{Synthese}	DS31-1
Trägermaterial	4,00 g P0504005Cpc
Ionomerlösung	VBCEDMA
Menge / ml	20
KPS	800 mg
Funktionalisierung	EDMA
ident _{Säule}	DS31-1EDMA
Sedimentationen	-

Tabelle 12.8: Synthesebedingungen zur Untersuchung des Einflusses der Monomermenge auf die Beschichtungsreaktion ionischer Monomere. * Anionenaustauschkapazität liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze der Messmethode.

ident _{Synthese}	DS47FS1	DS47FS2	DR47FS3
Trägermaterial	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P041005Bpc
Ionomersalz	FSDMEA	FSDMEA	FSDMEA
Menge / mg	400	350	300
KPS / mg	400	400	400
Funktionalisierung	DMEA	DMEA	DMEA
ident _{Säule}	DS47FS1DMEA	DS47FS2DMEA	DR47FS3DMEA
Kapazität / μequiv	91,2	74,8	56,1

ident _{Synthese}	DS47FS4	DS47FS5	DR47FS6
Trägermaterial	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P041005Bpc
Ionomersalz	FSDMEA	FSDMEA	FSDMEA
Menge / mg	250	200	-
KPS / mg	400	400	400
Funktionalisierung	DMEA	DMEA	DMEA
ident _{Säule}	DS47FS4DMEA	DS47FS5DMEA	DR47FS6DMEA
Kapazität / μequiv	50,0	38,0	< 1,9*

12.6.3 Synthese von N,N'-(Divinylbenzyl)-N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiammoniumdichlorid

In einem trockenen 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Schutzgasanschluss werden 5,00 ml (0,035 mol) stabilisiertes Vinylbenzylchlorid vorgelegt und unter Rühren mit Stickstoff gespült. Mittels eines Septums werden 2,00 ml (0,012 mol) N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin tropfenweise über 1 Stunde zugegeben. Dabei bildet sich in der orangenen Lösung ein gelber Feststoff. Anschließend lässt man 3 Stunden bei Raumtemperatur rühren und filtriert den Feststoff nach Zugabe von 40,0 ml Aceton ab. Dieser wird mit Aceton mehrmals gewaschen. Der erhaltene kristalline, weiße Feststoff (FSTMPDA) wird im Hochvakuum getrocknet.

¹H-NMR (D₂O, δ ppm): 2,1 (s, 2H), 3,1 (s, 12H), 3,6 (m, 4H), 4,5 (s, 4H), 5,4 (d, 2H), 5,9 (d, 2H), 6,8 (dd, 2H), 7,4–7,9 (m, 8H).

12.6.4 Synthese von N-(Divinylbenzyl)-N,N-Ethyldimethylammoniumchlorid

In einem trockenen 50 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Schutzgasanschluss werden 5,00 ml (0,035 mol) stabilisiertes Vinylbenzylchlorid vorgelegt und unter Rühren mit Stickstoff gespült. Mittels eines Septums werden 5,50 ml (0,050 mol) Ethyldimethylamin tropfenweise über 1 Stunden zugegeben. Anschließend werden weitere 5,5 ml Ethyldimethylamin in 30,0 ml Aceton zugegeben. Dabei bildet sich in der orangenen Lösung ein orangener Feststoff. Anschließend lässt man 3 Stunden bei Raumtemperatur rühren und filtriert den Feststoff ab. Dieser wird mit Aceton mehrmals gewaschen. Der erhaltene kristalline, weiße Feststoff (FSEDMA) wird im Hochvakuum getrocknet.

¹H-NMR (D₂O, δ ppm): 1,4 (d, 3H), 2,9 (s, 6H), 3,3 (q, 2H), 4,3 (s, 2H), 5,4 (d, 1H), 5,9 (d, 1H), 6,8 (dd, 1H), 7,4–7,8 (m, 4H).

12.6.5 Synthese von N-(Divinylbenzyl)-N,N-Diethanolmethylammoniumchlorid

In einem trockenen 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Schutzgasanschluss werden 5,00 ml (0,035 mol) stabilisiertes Vinylbenzylchlorid in 15,0 ml Dichlormethan vorgelegt und unter Rühren mit Stickstoff gespült. Mittels eines Septums werden 10,00 ml (0,087 mol) Diethanolmethylamin tropfenweise über 1 Stunde zugegeben. Durch weitere Zugabe von 40,0 ml Aceton nach 2 Stunden bildet sich in der gelben Lösung ein weißer Feststoff. Anschließend lässt man 3 Stunden bei Raumtemperatur rühren und filtriert den Feststoff ab. Dieser wird mit Aceton mehrmals gewaschen. Der erhaltene kristalline, weiße Feststoff (FSDE-MA) wird im Hochvakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , δ ppm): 2,9 (s, 3H), 3,3–3,6 (m, 4H), 4,0–4,1 (m, 4H), 4,5 (s, 2H), 5,3 (d, 1H), 5,8 (d, 1H), 6,8 (q, 1H), 7,4–7,7 (m, 4H).

12.6.6 Synthese von N-(Divinylbenzyl)-N,N-Dimethylethanolammoniumchlorid

In einem trockenen 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Schutzgasanschluss werden 10,00 ml (0,071 mol) stabilisiertes Vinylbenzylchlorid in 30,0 ml Dichlormethan vorgelegt und unter Rühren mit Stickstoff gespült. Mittels eines Septums werden 7,00 ml (0,070 mol) Dimethylaminoethanol tropfenweise über 1 Stunde zugegeben. Nach 2 Stunden bildet sich in der gelben Lösung ein orangener Feststoff. Anschließend filtriert man den Feststoff ab. Dieser wird mit Hexan, dann mit Aceton mehrmals gewaschen. Der erhaltene kristalline, weiße Feststoff (FSDMEA) wird im Hochvakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , δ ppm): 3,1 (s, 6H), 3,6 (t, 2H), 4,2 (t, 2H), 4,6 (s, 2H), 5,5 (d, 1H), 6,1 (d, 1H), 6,9 (dd, 1H), 7,5–7,9 (m, 4H).

12.6.7 Umsetzung von Divinylbenzylchlorid mit Triethanolamin

In einem trockenen 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Schutzgasanschluss werden 10,00 ml (0,071 mol) stabilisiertes Vinylbenzylchlorid in 30,0 ml Dichlormethan vorgelegt und unter Rühren mit Stickstoff gespült. Mittels eines Septums werden 9,32 ml (0,084 mol) Triethanolamin tropfenweise über 1 Stunde zugegeben. Die grünliche Lösung wird bei Raumtemperatur 24 Stunden rühren gelassen. Nach Zugabe von 50 ml Aceton wird kein Feststoff erhalten, es tritt eine Phasenseparation ein.

12.6.8 Beschichtung von Trägermaterial mit N-(Vinylbenzyl)-N,N-Trialkylammoniumchlorid-Monomer

In den trockenen Reaktor wurde das getrocknete Trägermaterial gegeben. Dieses wurde trocken gerührt, bis keine größeren Agglomerate mehr vorhanden waren. Anschließend werden 80,0 ml H_2O und 20,0 ml Ethanol in den Reaktor gegeben und unter Rühren die Suspension auf die vorgegebene Temperatur unter Stickstoff als Schutzgas erwärmt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird das ionische Beschichtungsmonomer zugegeben und 5 Minuten gerührt. Danach wird Kaliumperoxodisulfat als Radikalstarter zugegeben. Dies dient zugleich als Startpunkt der Reaktion. Die Suspension wird über die Reaktionsdauer von 4 Stunden bei 343 K unter Schutzgas gerührt (siehe Tabelle 12.9 auf der nächsten Seite). Anschließend wurde die Suspension auf 278 K abgekühlt und der Feststoff abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

Das erhaltene Produkt wird in 200 ml Sedimentationslösung (175 ml Ethanol und 25 ml Cyclohexanol) 24 Stunden sedimentiert. Die überstehende Lösung wird entfernt, der Feststoff erneut mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Tabelle 12.9: Reaktionsbedingungen zur Beschichtung von Trägermaterial mit N-(Vinylbenzyl)-N,N-Trialkylammoniumchlorid-Ionomer

ident _{Synthese}	DR48FSDMA2	DR47FSDMEA1	DR47FSDMEA2	DR47FSDMEA3
Trägermaterial	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P100405Bpc	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P100405Bpc
Monomer / mg	500 FSDMA	200 FSDMA	300 FSDMEA	400 FSDMEA
Initiator / mg	400	400	400	400
Sedimentationen	1	1	1	1

ident _{Synthese}	DR51FSEDMA1	DR51FSEDMA2	DR48FS	AS11
Trägermaterial	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P041005Bpc	7,50 g P050207Cmh
Monomer / mg	300 FSEDMA	400 FSEDMA	300 FSDMA	1200 FSDMA
Initiator / mg	400	400	400	1200
Sedimentationen	1	1	1	1
ident _{Säule}	DR51FSEDMA1	DR51FSEDMA1	DR48FSDMA1	AS11-050315-3PCmh
Kapazität / μ equiv	72,0	nb	41,9	nb

Tabelle 12.10: Reaktionsbedingungen zur Beschichtung von Trägermaterial mit N,N'-(Divinylbenzyl)-N,N,N',N'-Hexalkyldiammoniumdichlorid-Ionomer

ident _{Synthese}	DR46FS	DR46FS	DS49FS	DR49FSTMPDA2
Trägermaterial	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P100405Bpc	2,50 g P041005Bpc	2,50 g P100405Bpc
Monomer / mg	200 FSTMEDA	300 FSTMEDA	200 FSTMPDA	400 FSTMPDA
Initiator / mg	400	400	400	400
Sedimentationen	1	1	1	1
ident _{Säule}	DS46FSTMEDA2	DS46FSTMEDA	DR49TMPDA1	DR49TMPDA2
Kapazität / μ equiv	87,2	128,8	65,5	nb

12.6.9 Beschichtung von Trägermaterial mit N,N'-(Divinylbenzyl)-N,N,N',N'-Hexalkyldiammoniumdichlorid-Monomer

In den trockenen Reaktor wurde das getrocknete Trägermaterial gegeben. Dieses wurde trocken gerührt, bis keine größeren Agglomerate mehr vorhanden waren. Anschließend werden 80,0 ml H₂O und 20,0 ml Ethanol in den Reaktor gegeben und unter Rühren die Suspension auf die vorgegebene Temperatur unter Stickstoff als Schutzgas erwärmt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird das N,N'-(Divinylbenzyl)-N,N,N',N'-Hexalkyldiammoniumdichlorid-Ionomer zugegeben und 5 Minuten gerührt. Danach wird Kaliumperoxodisulfat als Radikalstarter zugegeben. Dies dient zugleich als Startpunkt der Reaktion. Die Suspension wird über die Reaktionsdauer von 4 Stunden bei 343 K unter Schutzgas gerührt (siehe Tabelle 12.10). Anschließend wird die Suspension auf 278 K abgekühlt und der Feststoff abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

Das erhaltene Produkt wird in 200 ml Sedimentationslösung (175 ml Ethanol und 25 ml Cyclohexanol) 24 Stunden sedimentiert. Die überstehende Lösung wird entfernt, der Feststoff erneut mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

12.6.10 Weitere Funktionalisierungsreaktionen durch die EVOIII-Methode

In den trockenen Reaktor wurde das getrocknete Trägermaterial gegeben. Dieses wurde trocken gerührt, bis keine größeren Agglomerate mehr vorhanden waren. Anschließend werden 80,0 ml H₂O und 20,0 ml Ethanol in den Reaktor gegeben und unter Rühren die Suspension auf die vorgegebene Temperatur unter Stickstoff als Schutzgas erwärmt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird das entsprechende Ionomer als Feststoff zugegeben und 5 Minuten gerührt. Danach wird Kaliumperoxodisulfat als Radikalstarter zugegeben. Dies dient zugleich als Startpunkt der Reaktion. Die Suspension wird über die Reaktionsdauer von 4 Stunden, soweit nicht abweichend angegeben, bei 343 K unter Schutzgas gerührt (siehe Tabelle 12.11 auf der nächsten Seite). Anschließend wird die Suspension auf 278 K abgekühlt und der Feststoff abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

Das erhaltene Produkt wird in 200 ml Sedimentationslösung (175 ml Ethanol und 25 ml Cyclohexanol) 24 Stunden sedimentiert. Die überstehende Lösung wird entfernt, der Feststoff erneut mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

12.7 Niederkapazitative Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen

12.7.1 Milde konventionelle Sulfonierung

In einem 50 ml Rundkolben werden 2,128 g des PS/DVB-Trägermaterials P040921Dmg eingewogen und 10 Minuten trocken gerührt, um größere Agglomerate zu zerstören. Anschließend werden 30 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und die Suspension 10 Minuten bei 298 K zuerst geschüttelt und dann gerührt. Anschließend wird die rotbraune Suspension auf Eis geschüttelt und gerührt. Die Suspension wird abfiltriert und unpolare Reste vom Filterkuchen abgespült. Der Feststoff wird zweimal mit 50 ml 3 mol L⁻¹ Salzsäure, zweimal mit 50 ml 1 mol L⁻¹ Salzsäure, einmal mit 50 ml 1 mol L⁻¹ Natronlauge und abschließend mit 200 ml 1 mol L⁻¹ Salzsäure gewaschen. Der erhaltene rötliche Feststoff wird in 200 ml Wasser suspendiert und 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt.

Das erhaltene sulfonierte Trägermaterial besitzt eine Kationenaustauschkapazität von 825 $\mu\text{equiv g}^{-1}$.

12.7.2 Beschichtung des Trägermaterials mit 4-Vinyl-benzolsulfonsäure Natriumsalz nach der EVOIII-Methode

In den trockenen Reaktor wurden 6,00 g getrocknetes Trägermaterial gegeben. Dieses wurde trocken gerührt, bis keine größeren Agglomerate mehr vorhanden waren. Anschließend werden 80,0 ml H₂O und 20,0 ml Ethanol in den Reaktor gegeben und unter Rühren die Suspension auf 334 K unter Stickstoff als Schutzgas erwärmt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird das 4-Vinyl-benzolsulfonsäure Natriumsalz zugegeben und 5 Minuten gerührt. Danach wird Kaliumperoxodisulfat als Radikalstarter zugegeben. Dies dient zugleich als Startpunkt der Reaktion. Die Suspension wird über die Reaktionsdauer von 120 Minuten bei 343 K unter Schutzgas gerührt (siehe Tabelle 12.12 auf Seite 342). Anschließend wird die Suspension auf 278 K abgekühlt und der Feststoff abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.

Das erhaltene Produkt wird in 200 ml Sedimentationslösung (175 ml Ethanol und 25 ml Cyclohexanol) 24 Stunden sedimentiert. Die überstehende Lösung wird entfernt, der Feststoff erneut mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Tabelle 12.11: Weitere Funktionalisierungsreaktionen durch die EVOIII-Methode. Zum Einsatz kommt das jeweilige Ionomer als Feststoff, das durch radikalische Addition auf der unpolaren Oberfläche des Trägermaterials kovalent gebunden wird. * Anionenaustauschkapazität liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze der Messmethode.

ident _{Synthese}	DS52FS1	DS52FS2	DS52FS3	DS52FS4
Trägermaterial	2,50 g	2,50 g	2,50 g	2,50 g
	P041005Bpc	P041005Bpc	P041005Bpc	P041005Bpc
Ionomersalz	FSDEMA	FSDEMA	FSDEMA	FSDEMA
Menge / mg	300	300	300	300
KPS / mg	400	400	400	400
Polare Phase / w/w	80	70	60	50
Ethanol / w/w	20	30	40	50
Funktionalisierung	DEMA	DEMA	DEMA	DEMA
ident _{Säule}	DS52FS1A	DS52FS2A	DS52FS3A	DS52FS4A
Kapazität / μ equiv	43,5	38,2	30,5	26,5

ident _{Synthese}	DS52FS5	DR50FS	DS56FS	DS54FS1
Trägermaterial	2,50 g	2,50 g	2,50 g	2,50 g
	P041005Bpc	P040504BpcS	P041005Bpc	P041005Bpc
Ionomersalz	FSDEMA	FSDEMA	FSDEMA	FSDEMA
Menge / mg	300	300	300	400
KPS / mg	400	400	-	400
Polare Phase / w/w	40			
Ethanol / w/w	60			
Reaktionsdauer / min		240	240	
Reaktionstemperatur / K		343	343	343
Funktionalisierung	DEMA	DEMA	DEMA	DEMA
ident _{Säule}	DS52FS5A	DR50FSDEMA	DS56FSDEMA	DS54FS1A
Kapazität / μ equiv	25,1	< 2,3*	< 2,1*	115,0

ident _{Synthese}	DS54FS2	DS54FS3	DS54FS4	DS54FS5
Trägermaterial	2,50 g	2,50 g	2,50 g	2,50 g
	P041005Bpc	P041005Bpc	P041005Bpc	P041005Bpc
Ionomersalz	FSDEMA	FSDEMA	FSDEMA	FSDEMA
Menge / mg	400	400	400	400
KPS / mg	400	400	400	400
Reaktionstemperatur / K	333	323	313	303
Funktionalisierung	DEMA	DEMA	DEMA	DEMA
ident _{Säule}	DS54FS2A	DS54FS3A	DS54FS4A	DS54FS5A
Kapazität / μ equiv	89,1	22,3	< 2,0 *	< 1,8 *

ident _{Synthese}	DS47FS1	DS47FS7	DR47FS8	DR47FS9
Trägermaterial	2,50 g	2,50 g	2,50 g	2,50 g
	P041005Bpc	P041005Bpc	P041005Bpc	P041005Bpc
Ionomersalz	FSDMEA	FSDMEA	FSDMEA	FSDMEA
Menge / mg	400	400	400	400
KPS / mg	400	300	200	100
Funktionalisierung	DMEA	DMEA	DMEA	DMEA
ident _{Säule}	DS47FS1DMEA	DS47FS7DMEA	DR47FS8DMEA	DR47FS9DMEA
Kapazität / μ equiv	91,2	70,0	44,6	25,8

Tabelle 12.12: Einwaagen und Ergebnisse der Kapazitätsbestimmung von gepfropften Kationenaustauschern.

* Reaktionen erfolgten im zylindrischen Reaktor, ‡ abweichende Syntheseriehe.

ident _{Synthese}	4-Vinyl-benzolsulfon- säure Natriumsalz / mg	KPS / mg	Kationenaustausch- kapazität / μequivg^{-1}
A2T1	1500	1500	210
A2T3	1000	1000	128, 125, 122, 130
A2T7	600	600	67
A2T5	300	300	35
A2T10*	1100	1100	221
A2T8*	800	800	165
A2T4*	500	500	101, 98, 104, 103
A2T2*	150	150	19
A2T11‡	60	600	34
A2T9‡	6.6	66	2,5
A2T12‡	20	187,5	5
A2T13‡	75	750	10
A2T14‡	75	750	15
A2T15‡	90	750	18
A2T16‡	100	750	20
A2T17‡			30
A2T18‡			45
A2T19‡	550	550	62
A2T20‡			70
A2T21‡			85

12.8 Monolithische Phasen

12.8.1 Herstellung von PS/DVB-Monolithen

Die Reaktionslösung, bestehend aus 2,00 ml Tetrahydrofuran, 5,00 ml Styrol, 5,00 ml DVB und 13,0 ml Decanol, wird in einem trockenen Rundhalskolben unter Sauerstoffausschluss gerührt. Anschließend werden 250 mg Radikalstarter zugegeben und die Lösung mittels Ultraschall homogenisiert. Die klare Lösung wird in einem mit Druckausgleich verschlossenen Säulenkörper gefüllt und 20 Stunden bei 333 K temperiert. Nach Abschluss der Reaktion lässt man den Säulenkörper abkühlen, konfektioniert diesen zum Einsatz in der HPLC und spült überschüssige Reste der Reaktionslösung mit THF von dem Monolithen.

12.8.2 Herstellung von VBC/DVB-Monolithen

Die Reaktionslösung, bestehend aus 2,00 ml Tetrahydrofuran, 5,00 ml Vinylbenzylchlorid, 5,00 ml DVB und 13,00 ml Decanol, wird in einem trockenen Rundhalskolben unter Sauerstoffausschluss gerührt. Anschließend werden 200 mg Radikalstarter zugegeben und die Lösung mittels Ultraschall homogenisiert. Die klare Lösung wird in einem mit Druckausgleich verschlossenen Säulenkörper gefüllt und 20 Stunden bei 333 K temperiert. Nach Abschluss der Reaktion lässt man den Säulenkörper abkühlen, konfektioniert diesen zum Einsatz in der HPLC und spült überschüssige Reste der Reaktionslösung mit THF von dem Monolithen.

12.8.3 Direkte Funktionalisierung von VBC/DVB-Monolithen mit EDMA/DMEA/DEMA

Zur direkten Funktionalisierung der VBC/DVB-Monolithen wird mittels einer Hochdruckpumpe das entsprechende Amin durch den Monolithen befördert. Dieser wird anschließend mit Druckausgleich verschlossen und

Tabelle 12.13: Reaktionsbedingungen zur direkten Funktionalisierung der VBC/DVB-Monolithen mit tertiären Aminen

ident _{Säule}	Amin	Reaktionstemperatur / K	Reaktionsdauer / h
MONO1204EDMA	EDMA	313	4
MONO1204DMEA	DMEA	333	6
MONO1304DEMA	DEMA	353	8

Tabelle 12.14: Einwaagen und Bezeichnung der synthetisierten Latexpartikel zur Herstellung von Anionenaustauschern auf Basis von Latexpartikeln.

ident _{Synthese}	VBC / mg	DVB / mg	QV / %	Funktionalisierung	ident _{Latex}	Bemerkung
DR60AL	2,322	0,151	3,5	DEMA	DR60ALDEMA	pellikulare EVOIII-Anionenaustauscher
DR60AL	2,322	0,151	3,5	DMEA	DR60ALDMEA	pellikulare EVOIII-Anionenaustauscher
L100105	2,382	0,149	3,3	DEMA	L100105DEMA	

bei erhöhter Temperatur temperiert. Die Reaktionstemperatur und Dauer richtet sich nach dem entsprechenden Amin (siehe Tabelle 12.13). Nach Abschluss der Reaktion lässt man den Säulenkörper abkühlen und spült überschüssige Reste der Aminierungslösung mit Ethanol von dem Monolithen.

12.9 Synthese von Latexpartikeln

12.9.1 Konventionelle VBC/DVB-Latices

In den trockenen Reaktor wurde die Polymerisationsmischung II (40 mg Natriumcarbonat in 40,0 ml H₂O gelöst) gegeben. Anschließend wird die Lösung mit Stickstoff gespült und der Reaktor auf die gegebene Temperatur eingestellt. 0,2 ml SDS-Lösung (100 g L⁻¹ Natriumdodecylsulfat) und die angegebene Monomerenmischung, bestehend aus Vinylbenzylchlorid und Divinylbenzol, werden unter Stickstoff zugegeben. Der Stickstoffstrom wird nun über die Lösung geleitet, um das Eindringen von Sauerstoff zu vermeiden. Nach dem Temperieren der Lösung werden 3,0 ml der Radikalstarterlösung (160 mg Kaliumperoxodisulfat gelöst in H₂O) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei der gegebenen Temperatur 18 Stunden unter Stickstoff gerührt und anschließend durch den Thermostat auf 278 K abgekühlt. 25 ml der erhaltenen Latex-Suspension werden im Kühlschrank gelagert.

Zur Größenbestimmung mittels Laserlichtstreuung werden etwa 0,1 ml Emulsion in gekühlte 2 ml-Flachbodengläser, gefüllt mit 1,5 ml H₂O, pipettiert und bis zur Messung bei 278 K im Kühlschrank aufbewahrt.

Die Aminierung wird in 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler durchgeführt. Zu 5,00 ml Latex-Emulsion werden 10,0 ml tertiäres Amin und 5,0 ml Ethanol gegeben und bei 353 K unter Rückfluss 24 Stunden erwärmt. Anschließend lässt man die weiße Suspension abkühlen. 10 ml der erhaltenen Latex-Emulsion werden auf 30 ml Gesamtvolumen mit H₂O verdünnt und im Kühlschrank gelagert.

Einige Synthesen sind exemplarisch in Tabelle 12.14 gezeigt.

Tabelle 12.15: Einwaagen und Ergebnisse der Größenbestimmung der synthetisierten Latexpartikel mit variierendem Quervernetzungsgrad.

ident _{Latex}	VBC / mg	DVB / mg	QV / %	PV / %	d _p / nm	PI
L0007-A	2,3927	0,0516	2,0	5,29	66,5	0,90
L0006-B	2,3394	0,0876	3,5	5,25	63,9	0,49
L0008-A	2,2763	0,1156	4,8	5,18	56,2	0,23
L0003-B	2,0729	0,3315	7,6	5,26	63,8	0,37
L0004-A	2,0148	0,3582	15,1	5,12	94,1	0,28
L0005-A	1,8095	0,5873	24,5	5,15	148,0	0,20
L0010-A	1,4930	0,9024	37,7	5,19	nb	nb
L0010-B	1,5077	0,9113	37,7	5,24	nb	nb
L0009-A	1,2241	1,2162	49,8	5,28	nb	nb
L0009-B	1,2151	1,2072	49,8	5,25	nb	nb

12.9.2 VBC/DVB-Latices mit variierendem Quervernetzeranteil

Die Synthese der hier aufgeführten Latexpartikel fand analog zu der im Kapitel 12.9.1 auf der vorherigen Seite beschriebenen Vorschrift statt. Zum Einsatz kamen die in Tabelle 12.15 aufgeführten Reagenzienmengen.

Die Aminierungen wurden in 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler mit den in Tabelle 12.16 auf der nächsten Seite aufgeführten Latexemulsionen durchgeführt. Zu 5,0 ml Latexemulsion wurden 10,0 ml DMEA (Dimethylaminoethanol) und 5,0 ml Ethanol gegeben und bei 353 K unter Rückfluss 24 Stunden erhitzt. Anschließend lässt man die weiße Suspension abkühlen. Die erhaltene Latex-Emulsion wird auf 30 ml Gesamtvolumen mit H₂O verdünnt und im Kühlschrank gelagert.

Die so erhaltene Latex-Suspension aus aminierten Latex-Partikeln wird nach der Standardmethode (Kapitel 12.11 auf Seite 348) zum Packen von Trennsäulen unbehandelt eingesetzt. Alle aufgeführten Säulen wurden mit 2,2 g Trägermaterial und 40,0 mmol L⁻¹ Natriumhydroxidlösung als Packschlurry zu Säulen konfektioniert. Die Spezifizierung der Trennsäule erfolgt mittels Ionenchromatographie.

12.9.3 Core-Shell-Latices mit Vinyltoluol

In den trockenen Reaktor wurde die Polymerisationsmischung II (40 mg Natriumcarbonat in 40 ml H₂O gelöst) gegeben. Anschließend wird die Lösung mit Stickstoff gespült und der Reaktor auf die gegebene Temperatur eingestellt. 0,2 ml SDS-Lösung (100 g L⁻¹ Natriumdodecylsulfat) und die angegebene Monomerenmischung aus Tabelle 12.17 auf der nächsten Seite, bestehend aus Vinylbenzylchlorid, Divinylbenzol und 4-Vinyltoluol, werden unter Stickstoff zugegeben. Der Stickstoffstrom wird nun über die Lösung geleitet, um das Eindringen von Sauerstoff zu vermeiden. Nach dem Temperieren der Lösung werden 3,0 ml der Radikalstarterlösung (160 mg Kaliumperoxodisulfat gelöst in H₂O) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei der gegebenen Temperatur 18 Stunden unter Stickstoff gerührt und anschließend durch den Thermostat auf 278 K abgekühlt. 25 ml der erhaltenen Latex-Suspension werden im Kühlschrank gelagert.

Zur Größenbestimmung mittels Laserlichtstreuung werden etwa 0,1 ml Emulsion in gekühlte 2 ml-Flachbodengläser, gefüllt mit 1,5 ml H₂O, pipettiert und bis zur Messung bei 278 K im Kühlschrank aufbewahrt.

Die Aminierung wird in 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler durchgeführt. Zu 5,0 ml Latex-Emulsion werden 20,0 ml DMEA (Dimethylaminoethanol) und 5,0 ml Ethanol gegeben und bei 353 K unter Rückfluss 24 Stunden erhitzt. Anschließend lässt man die weiße Suspension abkühlen. 10 ml der erhaltenen Latex-Emulsion werden auf 30 ml Gesamtvolumen mit H₂O verdünnt und im Kühlschrank gelagert.

Tabelle 12.16: Einwaagen und Säulenbezeichnungen der Funktionalisierung von Latexpartikel mit variierendem Quervernetzungsgrad.

$\text{ident}_{\text{Latex}}$	$\text{ident}_{\text{FunktionalisierterLatex}}$	QV / %	$\text{ident}_{\text{Träger}}$	$\text{Zugabe}_{\text{Latex}}$	$\text{ident}_{\text{Säule}}$
L0007-A	L0007-A-DMEA	2,0	P240203AmhS2	3,0	L0007-A-DMEA
			P240203AmhS2	6,0	L0007-A-DMEA-2
			P240203AmhS2	9,0	L0007-A-DMEA-3
L0006-B	L0006-B-DMEA	3,5	P240203AmhS2	3,0	L0006-B-DMEA
			P240203AmhS2	5,0	L0006-B-DMEA-2
			P240203AmhS2	7,0	L0006-B-DMEA-3
			P240203AmhS2	9,0	L0006-B-DMEA-4
L0008-A	L0008-A-DMEA	4,8	P240203AmhS2	3,0	L0008-A-DMEA
			P240203AmhS2	6,0	L0008-A-DMEA-2
			P240203AmhS2	9,0	L0008-A-DMEA-3
L0003-B	L0003B-DMEA	7,6	P240203AmhS2	3,0	L0003-B-DMEA
			P240203AmhS2	8,0	L0003-B-DMEA-2
			P240203AmhS2	8,0	L0003-B-DMEA-3
			P240203AmhS2	10,0	L0003-B-DMEA-4
			P240203AmhS2	5,0	L0003-B-DMEA-5
L0004-A	L0004A-DMEA	15,1	P240203AmhS2	3,0	L0003-A-DMEA
L0005-A	L0005A-DMEA	24,5	P240203AmhS2	3,0	L0005-A-DMEA
			P240203AmhS2	2,5	L0005-A-DMEA-2
			P240203AmhS2	3,0	L0005-A-DMEA-3
			P240203AmhS2	3,5	L0005-A-DMEA-4
			P240203AmhS2	5,0	L0005-A-DMEA-5
			P240203AmhS2	10,0	L0005-A-DMEA-6
L0010-A	L0010-A-DMEA	37,7	P191503BmhS2	5,0	L0010-A-DMEA
			P191503BmhS2	9,0	L0010-A-DMEA-2
L0010-B	L0010-A-DMEA	37,7	P191503BmhS2	5,0	L0010-A-DMEA
			P191503BmhS2	9,0	L0010-A-DMEA-2
L0009-A	L0009-A-DMEA	49,8	P240203AmhS2	9,0	L0009-A-DMEA
			P240203AmhS2	5,0	L0009-A-DMEA-2
L0009-B	L0009-A-DMEA	49,8	P240203AmhS2	9,0	L009-A-DMEA
			P240203AmhS2	5,0	L0009-A-DMEA-2

Tabelle 12.17: Einwaagen und Ergebnisse der Größenbestimmung der synthetisierten Core-Shell-Latices mit Vinyltoluol.

$\text{ident}_{\text{Latex}}$	VBC / mg	DVB / mg	VT / mg	d_p / nm	QV / %	PV / %
CV-01-A	1648,9	142,7	402,5	43,9	3,83	4,82
CV-01-B	1704,0	154,2	417,0	(89,1)	4,00	4,99
CV-02-A	1175,0	155,0	864,2	45,9	4,37	4,67
CV-02-B	1175,0	145,9	829,6	53,1	4,06	4,72
CV-03-A	566,5	145,0	1223,7	82,3	4,46	4,35
CV-03-B	567,2	153,3	1260,0	80,0	4,61	4,45
CV-04-A	117,5	150,0	1642,0	60,4	4,92	4,25
CV-04-B	124,8	145,5	1570,7	62,4	4,72	4,18

Tabelle 12.18: Einwaagen und Ergebnisse der Größenbestimmung der synthetisierten Core-Shell-Latices mit Chlorstyrol.

ident _{Latex}	VBC / mg	DVB / mg	VT / mg	d _p / nm	QV / %	PV / %
CS-01-A	1674,8	148,0	478,5	57,3	3,78	5,05
CS-01-B	1698,2	153,6	505,1	67,4	3,84	5,17
CS-02-A	1054,7	154,6	971,6	71,0	4,20	4,85
CS-02-B	1136,8	155,6	984,6	62,9	4,03	5,83
CS-03-A	581,7	144,3	1466,6	65,6	3,87	4,93
CS-03-B	575,2	155,3	1451,5	46,2	4,16	4,90

12.9.4 Core-Shell-Latices mit Chlorstyrol

In den trockenen Reaktor wurde die Polymerisationsmischung II (40 mg Natriumcarbonat in 40 ml H₂O gelöst) gegeben. Anschließend wird die Lösung mit Stickstoff gespült und der Reaktor auf die gegebene Temperatur eingestellt. 0,2 ml SDS-Lösung (100 g L⁻¹ Natriumdodecylsulfat) und die angegebene Monomerenmischung aus Tabelle 12.18, bestehend aus Vinylbenzylchlorid, Divinylbenzol und 4-Chlorstyrol, werden unter Stickstoff zugegeben. Der Stickstoffstrom wird nun über die Lösung geleitet, um das Eindringen von Sauerstoff zu vermeiden. Nach dem Temperieren der Lösung werden 3,0 ml der Radikalstarterlösung (160 mg Kaliumperoxodisulfat gelöst in H₂O) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei der gegebenen Temperatur 18 Stunden unter Stickstoff gerührt und anschließend durch den Thermostat auf 278 K abgekühlt. 25 ml der erhaltenen Latex-Suspension werden im Kühlschrank gelagert.

Zur Größenbestimmung mittels Laserlichtstreuung werden etwa 0,1 ml Emulsion in gekühlte 2 ml-Flachbodengläser, gefüllt mit 1,5 ml H₂O, pipettiert und bis zur Messung bei 278 K im Kühlschrank aufbewahrt.

Die Aminierung wird in 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler durchgeführt. Zu 5,0 ml Latex-Emulsion werden 20,0 ml DMEA (Dimethylaminoethanol) und 5,0 ml Ethanol gegeben und bei 353 K unter Rückfluss 24 Stunden erhitzt. Anschließend lässt man die weiße Suspension abkühlen. 10 ml der erhaltenen Latex-Emulsion werden auf 30 ml Gesamtvolumen mit H₂O verdünnt und im Kühlschrank gelagert.

12.9.5 Polystyrollatices

Die durchgeführte radikalische Emulsionspolymerisation stützt sich auf die Vorschrift aus einer Veröffentlichung und wird in 5-facher Verkleinerung durchgeführt[248].

Die Synthese eines nicht quervernetzten Latexpartikels wurde folgendermaßen durchgeführt: In den trockenen Reaktor werden unter Stickstoff 34,44 ml (31,2 g) Styrol, 120,0 ml Wasser und 0,314 g Natriumdodecylsulfat (gelöst in 5,0 ml Wasser) gegeben. Anschließend wird die Lösung mit Stickstoff gespült und der Reaktor auf die gegebene Temperatur temperiert. Der Stickstoffstrom wird nun über die Lösung geleitet, um das Eindringen von Sauerstoff zu vermeiden. Nach dem Temperieren der Lösung auf 353 K werden 2,0 ml der Radikalstarterlösung (330 mg Kaliumperoxodisulfat gelöst in 10,0 ml H₂O) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei der gegebenen Temperatur 1 Stunde unter Stickstoff gerührt und anschließend durch den Thermostat auf 278 K abgekühlt. 25 ml der erhaltenen Latex-Suspension werden im Kühlschrank gelagert.

Zur Durchführung eines vollständigen Verbrauchs des Monomers (engl. *burn out*) werden 30,0 ml der erhaltenen Latexemulsion in einen trockenen Reaktor gegeben. Die Emulsion wird mit 70,0 ml Wasser verdünnt. Anschließend wird die Lösung mit Stickstoff gespült und der Reaktor auf eine Temperatur von 343 K eingestellt. Die Emulsion wird bei dieser Temperatur 2 Stunden gerührt. Anschließend wird diese durch den Thermostat auf 278 K abgekühlt. Die erhaltenen Latex-Suspension wird im Kühlschrank gelagert.

Tabelle 12.19: Einwaagen und Ergebnisse der Größenbestimmung der synthetisierten Polystyrol-Latices.

$\text{ident}_{\text{Latex}}$	Styrol / mg	DVB / mg	KPS / mg	QV / %	d_p / nm
SL-0001-A	2500	0	160,0	0,0	67,3
SL-0001-B	2500	0	160,0	0,0	67,4
SL-0002-B	2298	277	163,0	5,0	65,8
SL-0006-A	2090	836	159,0	15,0	146,0
SL-0006-B	1724	1678	159,0	30,0	173,5
SL-0005-A	1280	2888	158,0	50,0	266,4
SL-0005-B	0	5630	158,0	100,0	nb

Tabelle 12.20: Einwaagen der Beschichtungsreaktion von Polystyrol-Latices mit Vinylbenzylchlorid.

$\text{ident}_{\text{beschichteter Latex}}$	$\text{ident}_{\text{Latex}}$	QV / %	VBC / mg
SL-0001-A-G	SL-0001-A	0,0	200,0
SL-0001-B-G	SL-0001-B	0,0	800,0
SL-0002-B-G	SL-0002-B	5,0	200,0
SL-0006-A-G	SL-0006-A	15,0	200,0
SL-0006-B-G	SL-0006-B	30,0	200,0
SL-0005-A-G	SL-0005-A	50,0	200,0
SL-0005-B-G	SL-0005-B	100,0	200,0

Weitere Polystyrol-latexpartikel wurden analog zu oben genannter Vorschrift mit den in Tabelle 12.19 angegebenen Einwaagen durchgeführt.

12.9.6 Beschichtete Latexpartikel

Um die in in Kapitel 12.9.5 auf der vorherigen Seite hergestellten Latexpartikel zu beschichten, wurde folgende Beschichtungsreaktion durchgeführt: 20,0 ml der Latexemulsion werden unter Stickstoffgegenstrom in einen trockenen Reaktor eingefüllt. Mit Hilfe des Thermostaten wird die Emulsion auf eine Temperatur von 313 K erhitzt und anschließend die benötigte Menge Vinylbenzylchlorid als Beschichtungsreagenz gegeben. Nach dem Temperieren der Lösung werden 3,0 ml der Radikalstarterlösung (160 mg Kaliumperoxodisulfat gelöst in H_2O) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei der gegebenen Temperatur 18 Stunden unter Stickstoff gerührt und anschließend durch den Thermostat auf 278 K abgekühlt. 25 ml der erhaltenen Latex-Suspension werden im Kühlschrank gelagert.

Weitere Beschichtungen von Polystyrol-latexpartikel wurden analog zu oben genannter Vorschrift mit den in Tabelle 12.20 angegebenen Latexpartikeln und Einwaagen durchgeführt.

12.10 Synthese von Ionen

Da die Synthese von Ionen nicht Teil dieser Arbeit sind, dennoch aber Verwendung gefunden haben, soll exemplarisch deren Synthese beschrieben werden. Weitere Informationen finden sich in der Literatur[238][249].

Die verwendeten Ionene wurden alle durch multiple Menshutkin-Reaktionen hergestellt. Die Reaktion wurden in einem 100 ml Rundkolben durchgeführt. Nach der Zugabe von 50,0 mmol organisches Diamin in 25,0 ml Dimethylformamid werden 50,0 mmol organisches Dihalogen, gelöst in 25,0 ml Dimethylformamid, unter

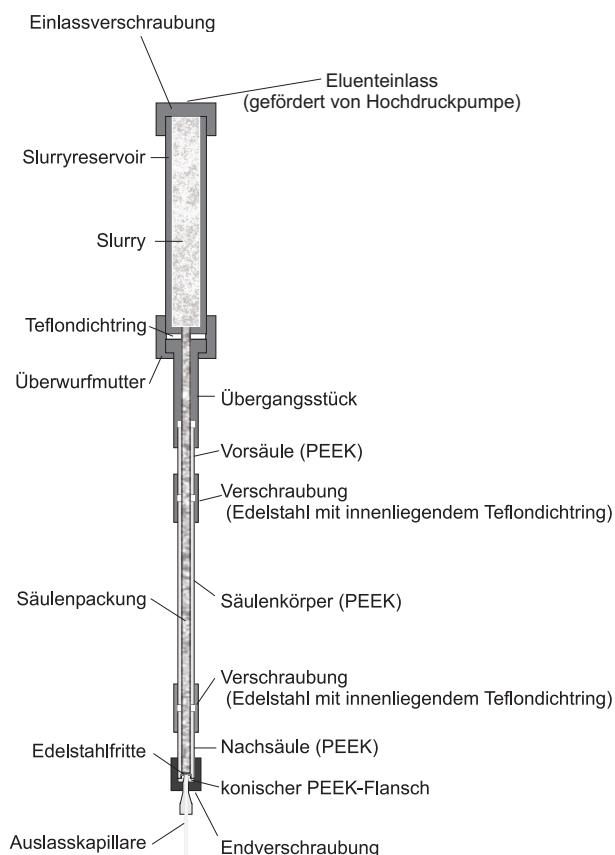


Abbildung 12.1: Prinzipieller Aufbau einer Packapparatur[250]. Alle relevanten Verschraubungen und Klein-
teile sind dargestellt. Als Hochdruckpumpe dient eine Air Driven Haskel Pumpe, die mit
kontinuierlichem Druck Eluent fördert.

ständigem Rühren zugegeben. Die Gesamtkonzentration der Reaktanden beträgt 1 mol L^{-1} . Die Reaktions-
mischung wird für 15 bis 120 Stunden je nach Reaktivität der eingesetzten Reaktanden gerührt. Anschließend
wird die klare Lösung in einen großen Überschuss trockenes Aceton geschüttet und der entstandene weiße
Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum für 12 Stunden getrocknet.

Der erhaltenen weiße, amorphe Feststoff ist hygroskopisch.

12.11 Konfektionierung von HPLC-Säulen

In einem 50 ml Präparateglas werden 2,0 g des Säulenmaterials, 20 mg Natriumcarbonat, 40,0 ml Disper-
gierflüssigkeit (Slurry, H_2O) und 3,0 ml der aminierten Latexemulsion hinzugefügt. Das Präparateglas wird
verschlossen und bei Raumtemperatur 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt.

Während das Säulenmaterial dispergiert, bereitet man die in Abbildung 12.1 dargestellte Apparatur für den
Packvorgang vor. Die Packapparatur wird mit der Packflüssigkeit gefüllt und mit dem Pumpensystem durch die
Einlassverschraubung verbunden. Zum Spülen werden 150 ml der Packflüssigkeit durch den Aufbau gepumpt.

Nach dem Verschließen des Auslaufs mit einem Verschlußstopfen wird die Einlassverschraubung geöffnet und
die im Slurryreservoir befindliche Packflüssigkeit bis auf die Höhe des Übergangsstückes mit einer Spritze
abgesaugt. Anschließend wird das Reservoir mit der Dispersion des Säulenmaterials komplett befüllt und
gegebenenfalls mit Packflüssigkeit aufgefüllt, um Lufteinschlüsse zu vermeiden.

Nach dem Verschließen der Packapparatur wird der Verschlußstopfen gegen eine Auslasskapillare ausgetauscht und der gewünschte Packdruck eingestellt. Die Edelstahlfritte am Ende der Nachsäule sorgt dafür, dass das Säulenmaterial zu einem dichten Kugelbett in der Säule gepackt wird. Der Packvorgang gilt als beendet, wenn die Packapparatur von 150 ml Packflüssigkeit durchflossen wurde.

Anschließend wird das unter Druck stehende System dem Umgebungsdruck angepasst und auseinander gebaut. Die Vor- und Nachsäulen dienen dazu, eine gleichbleibende Homogenität der Packung im eigentlichen Säulenkörper zu gewährleisten. Überstände der stationären Phase im Säulenkörper werden mittels eines Stempels entfernt und die Säule an beiden Enden mit einer HDPE-Fritte, Teflondichtring und PEEK-Flansch durch eine Kunststoffverschraubung fixiert.

12.12 Kapazitätsbestimmung

12.12.1 Verdrängungsverfahren im Säulenkörper

Zur Bestimmung der Austauschkapazität werden mit einer HPLC-Pumpe (Knauer HPLC Pump 64) 60 ml $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Kaliumchloridlösung durch die zu bestimmende Säule gefördert und somit alle zugänglichen Austauschplätze mit Chloridionen belegt. Überschüssiges Chlorid wird mit 100 ml H_2O von der stationären Phase gespült. Danach wird das an den Austauschergruppen gebundene Chlorid mit 75 ml einer $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ Natriumnitratlösung verdrängt. Das Eluat wird in einem separatem Gefäß aufgefangen.

Nachdem das Eluat mit 1 ml 30% iger HNO_3 -Lösung angesäuert wurde, wird der Chlorid-Gehalt über potentiometrische Titration bestimmt. Dazu werden eine Silber-Elektrode und eine Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode in die unter Rührung stehende Lösung getaucht. Die Probe wird mit $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ AgNO_3 -Lösung titriert und die Potentialänderung an einem Titrino (Gerät für volumetrische Bestimmungen) aufgezeichnet.

12.12.2 Statische Sättigung

Ist der Staudruck einer Säule so hoch, dass sie nicht mehr mit dem Verdrängungsverfahren charakterisiert werden kann, gibt es die Möglichkeit die Kapazität der stationären Phase im ungepackten Zustand zu bestimmen. Zudem bietet sich dieses Verfahren an, um Kapazitätswerte vor weiteren Umsetzungen des Säulenmaterials zu erhalten. Nachdem man die Einwaage des trockenen Materials bestimmt hat, wird eine definierte Menge im Falle eines Anionenaustauschers in die Chloridform überführt, mit Wasser gewaschen und dann nach dem Zusatz von 0,5 g Natriumnitrat gegen $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ AgNO_3 -Lösung titriert.

Analog wird bei einer Kapazitätsbestimmung von Kationenaustauschern vorgegangen. Man titriert in diesem Fall gegen NaOH, nachdem der Austauscher in die protonierte Form überführt wurde. Da es sich bei den zu titrierenden meist um sehr geringe Konzentrationen handelt, muss sehr darauf geachtet werden, keine Kontaminationen zuzulassen.

Literaturverzeichnis

- [1] WEISS, J.: *Ionenchromatographie*. VCH Verlagsgesellschaft - Weinheim, 1991
- [2] KELLNER, R. ; MERMET, J.-M. ; OTTO, M.: *Analytical Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH - Weinheim, 1998
- [3] SCHWEDT, G.: *Chromatographische Trennmethode*n. Thieme Verlag Stuttgart, 1994
- [4] GIDDINGS, J.C.: Nonequilibrium Kinetics and Chromatography. In: *J. Chem. Phys.* 31-6 (1959), S. 1462
- [5] GIDDINGS, J.C. ; EYRING, H.: A Molecular Dynamic Theory of Chromatography. In: *J. Chem. Phys.* 38-2 (1963), S. 437
- [6] CHEN, J.-C. ; WEBER, S.G.: Theoretical and Experimental Determination of Band Broadening in Liquid Chromatography. In: *Anal. Chem.* 55 (1983), S. 127
- [7] GIDDINGS, J.C.: Stochastic Considerations on Chromatographic Dispersion. In: *J. Chem. Phys.* 26-1 (1957), S. 169
- [8] WEBER, S.G.: Chromatographic Band Broadening Theory Using a Random Walk with a Step-Length Distribution. In: *Anal. Chem.* 56 (1984), S. 2104
- [9] BASKAR, G. ; LANDFESTER, K. ; ANTONIETTI, M.: Comblike Polymers with Octadecyl Side Chain and Carboxyl Functional Sites: Scope for Efficient use in Miniemulsion Polymerization. In: *Macromolecules* 33 (2000), S. 9228–9232
- [10] EON, C. ; GUIOCHON, G.: In: *J. Colloid. Interface Sci.* 45 (1973), S. 521
- [11] EON, C.: In: *Anal. Chem.* 47 (1975), S. 1871
- [12] MÖCKEL, H.J. ; FREYHOLDT, T. ; WEISS, J. ; MOLNAR, I. (Hrsg.): *The HPLC of divalent sulphur*. Walter de Gruyter, Berlin, 1982
- [13] JENKE, D.R. ; PAGENKOPF, G.K.: In: *Anal. Chem.* 56 (1984), S. 85
- [14] HOOVER, T.B.: In: *Sep. Sci. Tech.* 17 (1982), S. 295
- [15] VLACIL, F. ; VINS, I.: In: *J. Chromatogr. A* 391 (1987), S. 133
- [16] VINS, I. ; SAARI-NORDHAUS, R.: In: *J. Chromatogr. A* 640 (1979), S. 49
- [17] GJERDE, D.T. ; FRITZ, J.S.: In: *J. Chromatogr. A* 1/2 (1979), S. 3
- [18] KLINGENBERG, A. ; SEUBERT, A.: Sulfoacylated polystyrene-divinylbenzene copolymers as resins for cation chromatography - Influence of capacity on resin selectivity. In: *J. Chromatogr. A* 804 (1998), S. 63
- [19] JANOŠ, P.: Retention models in ion chromatography: the role of side equilibria in ion-exchange chromatography of inorganic cations and anions. In: *J. Chromatogr. A* 1/2 (1997), S. 3

- [20] HALDANA, Ü.: In: *J. Chromatogr.* 589 (1992), S. 197
- [21] MONGAY, C. ; OLMOS, C. ; PASTOR, A.: Prediction of inorganic and organic ion behavior with polyvalent eluents in ion chromatography. In: *J. Chromatogr. A* 683 (1994), S. 355
- [22] VAN OS, M.J. ; SLANIA, J. ; DE LIGNY, C.L. ; HAMMERS, W.E. ; AGTERDENDOS, J.: In: *Anal. Chim. Acta* 144 (1982), S. 73
- [23] HADDAD, P.R. ; COWIE, C.E.: In: *J. Chromatogr. A* 303 (1984), S. 321
- [24] DIOP, A. ; JARDY, A. ; CAUDE, M. ; ROSET, R.: In: *Analisis* 14 (1986), S. 67
- [25] JARDY, A. ; CAUDE, M. ; DIOP, A. ; CURVALE, C. ; ROSET, R.: In: *J. Chromatogr. A* 439 (1988), S. 137
- [26] JENKE, D.R. ; PAGENKOPF, G.K.: In: *Anal. Chem.* 56 (1984), S. 85,88
- [27] HOOVER, T.B.: In: *Sep. Sci. Tech.* 17 (1982), S. 295
- [28] JANOŠ, P. ; ACZEL, P.: Ion chromatographic separation of selenite and selenate using a polyanionic eluent. In: *J. Chromatogr. A* 749 (1996), S. 115
- [29] SKOOG, D. A.: *Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen.* Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 1996
- [30] Metrohm AG: *828 IC Dual Suppressor Gebrauchsanweisung, Artikelnummer 8.828.1001.* 1. Auflage. 2002
- [31] HADDAD, P.R. ; JACKSON, P.E. ; SHAW, M.J.: Developments in suppressor technology for inorganic ion analysis by ion chromatography using conductivity detection. In: *J. Chromatogr. A* 1000 (2003), S. 725
- [32] HADDAD, P. R. ; JACKSON, P. E.: *Ion Chromatographie: Principles and Applications.* Bd. 46. Elsevier Verlag, Amsterdam, 1990
- [33] GRIMM, A.: *Untersuchung zur Trennung von Zuckern mittels Ionenchromatographie und elektrochemischer Detektion,* Universität Marburg, Diplomarbeit, 2002
- [34] VOHRA, S. K.: In: *Amer. Lab.* 13 (5) (1981), S. 66
- [35] TUGCU, N. ; CRAMER, S.M.: The effect of multi-component adsorption on selectivity in ion exchange displacement systems. In: *J. Chromatogr. A* 1063 (2005), S. 15
- [36] DIONEX, Fa. *Produktinformationen Anionenaustauscher Ionpac AS14A.* 2002
- [37] TIARKS, F. ; LANDFESTER, K. ; ANTONIETTI, M.: Silia Nanoparticles as Surfactants and Fillers for Latexes Made by Miniemulsion Polymerization. In: *Langmuir* 17 (2001), S. 5775–5780
- [38] KLINGENBERG, A.: *Modifizierung und Charakterisierung von Packungsmaterialien für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie,* Universität Hannover, Diplomarbeit, 1991
- [39] WEISS, J. ; JENSEN, D.: Modern stationary phases for ion chromatography. In: *Anal. Bioanal. Chem.* 375 (2003), S. 81
- [40] WEISS, J. ; REINHARD, S. ; POHL, C.: Stationary-Phase for the determination of Fluoride and other Inorganic Anions. In: *J. Chromatogr.* 706 (1995), S. 81
- [41] OKADA, T. ; KUWAMOTO, T.: In: *Anal. Chem.* 55 (1983), S. 1001

- [42] SAARI-NORDHAUS, R. ; HENDERSON, I. ; ANDERSON, J.M.: In: *J. Chromatogr* 546 (1991), S. 89
- [43] ROBERTS, K.M. ; GJERDE, D.T. ; FRITZ, J.S.: In: *Anal. Chem.* 53 (1981), S. 1691
- [44] LEE, D.P.: In: *J Chromatogr Sci* 22 (1984), S. 327
- [45] SMALL, H. ; STEVENS, T.S. ; BAUMANN, W.C.: In: *J Chromatogr* 47 (1975), S. 1801
- [46] LAMB, J.D. ; SMITH, R.G.: In: *J Chromatogr* 546 (1991), S. 73
- [47] LAMB, J.D. ; DRAKE, P.A.: In: *J Chromatogr* 482 (1989), S. 367
- [48] KIMURA, K. ; HARINO, H. ; HAJATTA, E.: In: *Anal. Chem.* 58 (1986), S. 2233
- [49] BLASIUS, E. ; JANZEN, K.P. ; SIMON, H.: In: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 320 (1985), S. 435
- [50] BLASIUS, E. ; JANZEN, K.P. ; ZENDER, J.: In: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 325 (1986), S. 126
- [51] LAMB, J.D. ; SMITH, R.G.: In: *J Chromatogr* 640 (1993), S. 33
- [52] LAMB, J.D. ; SMITH, R.G. ; ANDERSON, A.C.: Anion Separations on Columns Based on Transition-Metal Macrocyclic Complex Exchange Sites. In: *J Chromatogr A* 671 (1994), S. 55
- [53] WOODRUFF, A. ; POHL, C. ; BORDUNOV, A.: Presentation at the international ion chromatography symposium, Chicago, IL, USA
- [54] WANG, Q.C. ; SVEC, F.: Reversed-Phase Chromatography of Small Molecules and Peptides on a Continuous Rod of Macroporous Poly(Styrene-Co-Divinylbenzene). In: *J. Chromatogr A* 669 (1994), S. 230
- [55] SVEC, F.: New designs of macroporous polymers and supports: From separation to biocatalysis. In: *Science* 273 (1996), S. 205
- [56] MIYABE, K. ; GUIOCHON, G.: Characterization of monolithic columns for HPLC. In: *J. Sep. Sci.* 27 (2004), S. 853
- [57] MINAKUCHI, H. ; NAKANISHI, K. ; SOGA, N.: Effect of skeleton size on the performance of octadecylsilylated continuous porous silica columns in reversed-phase liquid chromatography. In: *J. Chromatogr. A* 762 (1997), S. 135
- [58] MINAKUCHI, H. ; NAKANISHI, K. ; SOGA, N.: Effect of domain size on the performance of octadecylsilylated continuous porous silica columns in reversed-phase liquid chromatography. In: *J. Chromatogr. A* 797 (1998), S. 121
- [59] CABRERA, K. ; LUBDA, D. ; EGGENWEILER, H.-M. ; MINAKUCHI, H. ; NAKANISHI, K.: A New Monolithic-Type HPLC Column For Fast Separations. In: *J. High Resol. Chromatogr.* 23-1 (2000), S. 93
- [60] SVEC, F. ; FRECHET, J.: Molded rigid monolithic porous polymers: An inexpensive, efficient, and versatile alternative to beads for the design of materials for numerous applications. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999), S. 34
- [61] SINNER, F. ; BUCHMEISER, M.R.: A new class of continuous polymer supports prepared by ring-opening metathesis polymerization: A straightforward route to functionalized monoliths. In: *Macromolecules* 33 (2000), S. 5777
- [62] SIOUFFI, A.M.: Silica gel-based monoliths prepared by the sol-gel method: facts and figures. In: *J. Chromatogr. A* 1000 (2003), S. 801–818

- [63] NAKANISHI, K.: In: *J. Porous Mater.* 4 (1997), S. 67
- [64] SMITH, J.H.: *Chromatographic Properties of Silica-based Monolithic HPLC Columns*, Virginia Polytechnic Institute, Diss., 2002
- [65] MIHELIC, I. ; KOLOINI, T. ; PODGORNIK, A.: Dynamic capacity studies of CIM (Convective Interaction Media)(R) monolithic columns. In: *J. High Resolut. Chromatogr.* 23 (2000), S. 39
- [66] VODOPIVEC, M. ; PODGORNIK, A. ; BEROVIC, M.: Application of Convective Interaction Media (CIM (R)) disk monolithic columns for fast separation and monitoring of organic acids. In: *J. Chromatogr. Sci.* 38 (2000), S. 489
- [67] JOSIC, D. ; STRANCAR, A.: Application of membranes and compact, porous units for the separation of biopolymers. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999), S. 333
- [68] PREMSTALLER, A. ; OBERACHER, H. ; HUBER, C.G.: High-Performance Liquid Chromatography-Electrospray Ionization Mass Spectrometry of Single- and Double-Stranded Nucleic Acids Using Monolithic Capillary Columns. In: *Anal. Chem.* 72 (2000), S. 4386
- [69] TANAKA, N. ; NAGAYAMA, H. ; KOBAYASHI, H.: Monolithic silica columns for HPLC, micro-HPLC, and CEC. In: *J. High Resolut. Chromatogr.* 23 (2000), S. 111
- [70] CABRERA, K. ; LUBDA, D. ; EGGENWEILER, H.-M.: A new monolithic-type HPLC column for fast separations. In: *J. High Resolut. Chromatogr.* 23 (2000), S. 93
- [71] CONNOLLY, D. ; VICTORY, D. ; PAULL, B.: Rapid, low pressure, and simultaneous ion chromatography of common inorganic anions and cations on short permanently coated monolithic columns. In: *J. Sep. Sci.* 27 (2004), S. 912
- [72] ISHII, D. ; ASAI, K. ; HIBI, K. ; JONOKUCHI, T.: In: *J. Chromatogr.* 144 (1977), S. 157
- [73] TSUDA, T. ; NOVOTNY, M.: In: *Anal. Chem.* 50 (1979), S. 271
- [74] ROKUSHIKA, S. ; QUI, Z.Y. ; HATANO, H.: In: *J. Chromatogr.* 260 (1983), S. 81
- [75] LURIE, I.S. ; PANICKER, S. ; HAYS, P.A. ; GARCIA, A.D. ; GEER, B.L.: Use of dynamically coated capillaries with added cyclodextrines for the analysis of opium using capillary electrophoresis. In: *J. Chromatogr. A* 984 (2003), S. 109
- [76] BORING, C.B. ; DASGUPTA, P.D. ; SJÖRGREN, A.: Compact, field-portable capillary ion chromatograph. In: *J. Chromatogr. A* 804 (1998), S. 45
- [77] MURRIHY, J.P. ; BREADMORE, M.C. ; TAN, A. ; MCENERY, M. ; ALDERMAN, J. ; O'MATHUNA, C. ; O'NEILL, A.P. ; O'BRIEN, P. ; ADVOLDVIC, N. ; HADDAD, P.R. ; GLENNON, J.D.: Ion Chromatography on-chip. In: *J. Chromatogr. A* 924 (2001), S. 233
- [78] HUANG, X. ; HORVATH, C.: Capillary zone electrophoresis with fluid-impervious polymer tubing inside a fused-silica capillary. In: *J. Chromatogr. A* 788 (1997), S. 155
- [79] SJÖGREN, A. ; BORING, C.B. ; DASGUPTA, P.K.: Capillary Ion Chromatography with On-Line High-Pressure Electrolytic NaOH Eluent Production and Gradient Generation. In: *Anal. Chem.* 69 (1997), S. 1385
- [80] COUFAL, P. ; CIHAK, M. ; SUCHANKOVA, J. ; TESAROVA, E. ; BOSAKOVA, Z. ; STULIK, K.: Methacrylate monolithic columns of 320 μm I.D. for capillary liquid chromatography. In: *J. Chromatogr. A* 946 (2002), S. 99

- [81] NOWAK, M.: *Stationäre Phasen für die Anionenchromatographie - Neue Strategien zur Herstellung und Charakterisierung*, Universität Hannover, Diss., 1999
- [82] KOEHLER, K., Universität Hannover, Diplomarbeit, 1998
- [83] THOMSON, B. ; RUDIN, A. ; LAJOIE, G.: Dispersion Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene. II. Effect of Crosslinker on Particle Morphology. In: *Journal of Applied Polymer Science* 59 (1996), S. 2009
- [84] UGELSTADT, J.: In: *Norwegisches Patent, SINTEF, Trondheim, Norwegen* 141367 (1976)
- [85] UGELSTADT, J.: In: *Norwegisches Patent, SINTEF, Trondheim, Norwegen* 139410 (1976)
- [86] UGELSTADT, J.: In: *Makromol. Chem.* 179 (1978), S. 815
- [87] ENDO, K. ; KANEDA, N. ; WAKU, H.: Control of main chain structure and possibility of molecular weight control of polymer on polymerization of vinyl chloride with tert-butyllithium. In: *Polymer* 44 (2003), S. 2655
- [88] MAJO, F.R. ; LEWIS, F.M.: In: *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941), S. 1862
- [89] PEPPER, K. ; PAISLEY, H. ; YOUNG, M.: In: *J. Chem. Soc.* 38 (1953), S. 4097
- [90] FRITZ, J. ; GJERDE, D. ; POHLANDT, C.: *Ion-Chromatography*. Dr. Alfred Huethig Verlag, Heidelberg, 1982
- [91] HAUPTMANN, R. ; SCHWACHULA, G.: In: *Z. Chem.* 8 (1968), S. 227
- [92] AUTOREKOLLEKTIV: *Organikum*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1990
- [93] TOMOI, M. ; KORI, N. ; KAKIUCHI, H.: In: *Reactive Polymers* 3 (1985), S. 341
- [94] SUGII, A. ; OGAWA, N. ; NOZAKI, Y.: In: *Reactive Polymers* 8 (1988), S. 3
- [95] BECHTHOLD, N. ; TIARKS, F. ; LANDFESTER, K.: Miniemulsion Polymerization: Applications and New Materials. In: *Macromol. Symp.* 151 (2000), S. 549–555
- [96] TIARKS, F. ; LANDFESTER, K. ; ANTONIETTI, M.: Encapsulation of Carbon Black by Miniemulsion Polymerization. In: *Macromol. Chem. Phys.* 202 (2001), S. 51–60
- [97] LUTHER, M. ; HUECK, C. ; A.G., IG F.: In: *US Patent* US 1,864,078 (1932)
- [98] SCHAUMBURG, H.: *Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik*. B.G. Teubner, Stuttgart, 1997
- [99] TIEKE, B.: *Makromolekulare Chemie, eine Einführung*. VCH, Weinheim, 1997
- [100] FIKENTSCHER, H.: In: *Angew. Chem.* 51 (1938), S. 433
- [101] HARKINS, W. D.: In: *J. Chem. Phys.* 16 (1945), S. 592
- [102] FRESEN, I.: *Experimentelle Untersuchungen, deterministische Modellierung und Monte-Carlo-Simulationen zur Emulsionspolymerisation von Styrol und n-BMA*, Universität Paderborn, Diss., 2001
- [103] BLACKLEY, D. C.: *Emulsion Polymerisation, Theory and Practice*. Applied Science Publishers LTD, 1975
- [104] TROMMSDORF, E. ; KOHLE, H. ; LAGALLY, P.: In: *Makromol. Chem.* 1 (1947), S. 169
- [105] NORRISH, R.G. ; SMITH, R.R.: In: *Makromol. Chem.* 1 (1947), S. 106

- [106] ORACZ, P. ; KAIM, A.: Use of the Maximum Likelihood Method for Composition Data Analysis in the Radical Copolymerization Terminal Model. In: *Macromol. Theory Simul.* 10 (2001), S. 374
- [107] CAPEK, I.: Sterically Stabilized Emulsion Polymerization of Styrene. In: *Polymer Journal* 36-2 (2004), S. 96
- [108] BRANDLEY, M. ; GRIESER, F.: Emulsion Polymerization Synthesis of Cationic Polymer Latex in an Ultrasonic Field. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 251 (2002), S. 78
- [109] LANDFESTER, K.: Polyreactions in Miniemulsions. In: *Macromol. Rapid Commun.* 22 (2001), S. 896–936
- [110] DU, Y. ; TOMOHORI, T. ; KODAKA, M.: Synthesis of Hemispherical Poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-methyl methacrylate)/(Poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) Composite Particles with Heterobifunctional Groups by Soap-free Seeded Emulsion Polymerization. In: *Macromolecules* 37 (2004), S. 803
- [111] CHERN, C.-S. ; LIN, C.-H.: Miniemulsion Polymerization of Styrene with Polymeric Costabilizers. In: *Journal of Applied Polymer Science* 92 (2004), S. 1961
- [112] MA, G. ; LI, J.: Compromise between dominant polymerization mechanisms in preparation of polymer microspheres. In: *Chemical Engineering Science* 59 (2004), S. 1711
- [113] SLINGSBY, R. W.: Anion-Exchange Resins with at least two different nitrogen containing ion-exchange groups. In: *PCT Patent* WO 97/31864 (1997)
- [114] POHL, C.: Hydrolytically Stable Resins for Use in Anion-exchange chromatography. In: *PCT Patent* WO 98/39367 (1998)
- [115] SLINGSBY, R. W.: Anion-Exchange Resins with at least two different nitrogen containing ion-exchange groups, and methods of making and using the same. In: *US Patent* US 6,248,798 B1 (2001)
- [116] HOLLAND, S.: *Untersuchung zur Herstellung von agglomerierten Anionenaustauschern auf Styrol- und Methacrylat-Basis*, Universität Marburg, Diss., 2005
- [117] Beckman Coulter, Inc: *Multisizer 3 Coulter Counter, Produktinformation, BR-10052A*. 2005
- [118] COULTER, Beckman. *Produktinformationen*. 2005
- [119] RASKOP, M.: Eröffnung neuer Synthesestrategien von Säulenmaterialien in der Anionenchromatographie / Universität Marburg. 2002. – Forschungsbericht
- [120] BARRON, R.E. ; FRITZ, J.S.: In: *J. Chromatogr. A* 316 (1984), S. 201
- [121] BARRON, R.E. ; FRITZ, J.S.: In: *J. Chromatogr. A* 284 (1984), S. 13
- [122] VLACIL, F. ; VINS, I.: In: *J. Chromatogr. A* 176 (1987), S. 199
- [123] BARRON, R.E., Iowa State University, Iowa, USA, Diss., 1983
- [124] PETZOLD, G., Universität Hannover, Diplomarbeit, 1995
- [125] SLINGSBY, R.W. ; POHL, C.A.: In: *J. Chromatogr. A* 458 (1988), S. 241
- [126] POHL, C.A. ; STILLIAN, J.R. ; JACKSON, P.E.: Factors controlling ion-exchange selectivity in suppressed ion chromatography. In: *J. Chromatogr. A* 789 (1997), S. 29–41
- [127] CHERESTES, A. ; ENGEL, R.: Dendrimeric ion exchange materials. In: *Polymer* 35 (1994), S. 3343

- [128] PIROGOV, A.V. ; KROKHIN, O.V. ; PLATONOV, M.M. ; DERYUGINA, Y.I. ; SHPIGUN, O.A.: Ion-chromatographic selectivity of polyelectrolyte sorbents based on some aliphatic and aromatic ionenes. In: *J. Chromatogr. A* 884 (2000), S. 31
- [129] WEISS, J.: *Ion chromatography, 3rd edn.* Wiley-VCH, Weinheim, 2001
- [130] SLINGSBY, R.W. ; POHL, C.A.: In: *J. Chromatogr.* 458 (1988), S. 509
- [131] PURDIN, S.V. ; SHPIGUN, O.A. ; AKSENOVA, N.S. ; KRIVOLAPOV, S.S.: In: *Zh. Anal. Khim.* 43 (1988), S. 343
- [132] HADDAD, P.R. ; CROFT, M.Y.: In: *Chromatographia* 21 (1986), S. 648
- [133] GRITTI, F. ; PIATKOWSKI, W. ; GUIOCHON, G.: Study of mass transfer kinetics in a monolithic column. In: *J. Chromatogr. A* 983 (2003), S. 51–71
- [134] LIU, P. ; TIAN, J. ; LIU, W. ; XUE, Q.: Surface Graft Polymerization of Styrene onto Nano-Sized Silica with a One-Pot Method. In: *Polymer Journal* 35-4 (2003), S. 379
- [135] GELBRICH, M.: *Untersuchungen zur Synthese neuartiger Cellulosematerialien durch topochemische Polymerreaktionen an mikrokristallinen Cellulosen*, Universität Darmstadt, Diss., 1999
- [136] BICAK, N. ; OZLEM, M.: Graft Copolymerization of Butyl Acrylate and 2-Ethyl Hexyl Acrylate from Labile Chlorines of Poly(vinyl chloride) by Atom Transfer Radical Polymerization. In: *J. Polym. Sci. A* 41 (2003), S. 3457
- [137] PRUCKER, O. ; RÜHE, J.: Mechanisms of Radical Chain Polymerizations Initiated by Azo Compounds Covalently Bound to the Surface of Spherical Particles. In: *Macromolecules* 31 (1998), S. 602
- [138] ANTONIETTI, M. ; MASKOS, M.: Fine-Tuning of Phase Structure and Thermoplasticity of Polyelectrolyte-Surfactant Complexes: Copolymers of Ionic Monomers with N-Alkylacrylamides. In: *Macromolecules* 29 (1996), S. 4199
- [139] MA, Y. ; WU, G. ; YANG, W.: Method of Preparing Clean Poly(4-methylstyrene)block-Polyisobutene by the Combination of Sequential Monomer Addition and Sequential Initiation in the Solvent CH₃Cl. In: *Journal of Polymer Science: Part A* 41 (2003), S. 408
- [140] OH, S. J. ; JUNG, J.C. ; ZIN, W.-C.: Synthesis and Surface Property Variations of Polypropylene-graft-poly(ethylene Glycol). In: *Journal of Colloid and Interface Science* 238 (2001), S. 43
- [141] BRITTON, D. ; HEATLEY, F. ; LOVELL, P.A.: Chain Transfer to Polymer in Free-Radical Bulk and Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Studied by NMR Spectroscopy. In: *Macromolecules* 31 (1998), S. 2828
- [142] PRÜSS, A. ; KEMPTER, C. ; GYSLER, J. ; JIRA, T.: Evaluation of packed capillary liquid chromatography columns and comparison with conventional-size columns. In: *J. Chromatogr. A* 1030 (2004), S. 167–176
- [143] WOO, O.S. ; BROADBELT, L.J.: Recovery of high-valued products from styrene-based polymers through coprocessing: Experiments and mechanistic modeling. In: *Catalysis today* 40 (1998), S. 121
- [144] ASUA, J.M.: A New Model for Radical Desorption in Emulsion Polymerization. In: *Macromolecules* 36 (2003), S. 6245
- [145] LEINWEBER, F.C. ; TALLAREK, U.: Chromatographic performance of monolithic and particulate stationary phases - Hydrodynamics and adsorption capacity. In: *J. Chromatogr. A* 1006 (2003), S. 207–228

- [146] ZHOU, M.-H. ; HOANG, T. ; KIM, I.-G. ; HA, C.-S. ; CHO, W.-J.: Synthesis and Properties of Natural Rubber Modified with Stearyl Methacrylate And Divinylbenzene by Graftpolymerization. In: *Journal of Applied Polymer Science* 79 (2001), S. 2464
- [147] RÖHM GMBH & CO KG, Darmstadt: In: *Produktbeschreibung für Methacrylat Monomere* (2002)
- [148] ESSLER, F. ; CANDAU, F.: Synthesis of multiblock ionomers by copolymerization in inverse micro-emulsions. In: *Colloid. Polym. Sci.* 279 (2001), S. 405
- [149] CARVALHO, A.J. ; FERREIRA, M. ; BALOGH, D.T. ; OLIVEIRA, O.N. ; FARIA, R.M.: Synthesis of Poly(styrene-co-methyl methacrylate)-Based Ionomers and Their Langmuir and Langmuir-Blodgett (LB) Film Formation. In: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), S. 7033
- [150] ANZLOVAR, A. ; ANZUR, I. ; MALAVASIC, T.: The Synthesis and Morphology of Grafted Semiinterpenetrating Polymer Networks on the Basis of Functional Groups. In: *Journal of Polymer Science: Part A* 34 (1996), S. 2349
- [151] VLACIL, F. ; VINS, I.: In: *J. Chromatogr. A* 391 (1987), S. 133
- [152] HRADIL, J. ; KRALOVA, E. ; BENES, M.: In: *React. Funct. Polym.* 33 (1997), S. 263
- [153] WALTI, A.: In: *J. Amer. Chem. Soc.* 56 (1934), S. 2723
- [154] GUO, X. ; WEISS, A. ; BALLAUFF, M.: Synthesis of Spherical Polyelectrolyte Brushes by Photoemulsion Polymerization. In: *Macromolecules* 32 (1999), S. 6043–6046
- [155] KATSOULIS, D. ; ARGYRAKIS, P. ; PIMENOV, A. ; VITUKHNOVSKY, A.: Diffusion and Trapping in dendrimer structures. In: *Chem. Phys.* 275 (2002), S. 261–269
- [156] SUNDER, A. ; QUINCY, M.F. ; MÜLHAUPT, R. ; FREY, H.: Hyperverzweigte Polyetherpolyole mit flüssigkristallinen Eigenschaften. In: *Angew. Chem.* 111 (19) (1999), S. 3107–3110
- [157] JIMBO, T. ; HIGA, M. ; MINOURA, N. ; TANIOKA, A.: Surface Characterization of Poly(acrylonitril) Membranes Graft-Polymerized with Ionic Monomers As Revealed by zeta Potential Measurements. In: *Macromolecules* 31 (1998), S. 1277
- [158] LEE, S. ; RENGARAJAN, R.: Flame initiated Graft Polymerization. In: *US Patent* 5,571,869 (1998)
- [159] LEE, S.: Polycarbonate-g-polyacrylate graft copolymerization. In: *US Patent* 5,510,429 (1996)
- [160] PARK, E.S. ; LEE, H.K. ; CHOI, H.J. ; LEE, D.C. ; CHIN, I.J. ; LEE, K.H. ; KIM, C. ; YOON, J.S.: Synthesis of poly(vinyl acetate)-graft-polystyrene and its compatibilizing effect on PS/PVAc blends. In: *European Polymer Journal* 37 (2001), S. 367–373
- [161] ZANKO, J.M. ; SADEGHIPOUR, M.: Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen über eine neuartige, radikalische Kondensationsreaktion. In: *Angew. Chem.* 111 (1999), S. 219–222
- [162] JACKSON, P.E. ; THOMAS, D.H. ; DONOVAN, B. ; POHL, C.A. ; KISER, R.E.: New block-grafted anion exchanger for environmental water analysis by ion chromatography. In: *J. Chromatogr. A* 920 (2001), S. 51
- [163] PRUCKER, O. ; RÜHE, J.: Synthesis of Poly(styrene) Monolayers Attached to High Surface Area Silica Gels through Self-Assembled Monolayers of Azo Initiators. In: *Macromolecules* 31 (1998), S. 592–601
- [164] PICCHIONI, F. ; GOOSSENS, J.G. ; DUIN, M. ; MAGUSIN, P.: Solid-State Modification of isotactic Polypropylene (iPP) via Grafting of Styrene. I. Polymerization Experiments. In: *Journal of Applied Polymer Science* 89 (2003), S. 3279–3291

- [165] TRUONG, T.N. ; TRUONG, T.-T. ; STEFANOVICH, E.V.: A general Methodology for quantum modeling of free-energy profile of reactions in solution: An application to the Menshutkin-reaction in water. In: *J. Chem. Phys.* 107-6 (1997), S. 1881
- [166] WANG, X. ; WANG, L. ; LI, H. ; TANG, X. ; CHANG, F.-C.: Synthesis of Poly(ethylene oxide) Polyurethane Ionomers. In: *Journal of Applied Polymer Science* 77 (2000), S. 184
- [167] AMOVILLI, C. ; MENNUCCI, B. ; FLORIS, F.M.: MCSCF Study of the S_N2 Menshutkin Reaction in Aqueous Solution within Polarizable Continuum Model. In: *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), S. 3023
- [168] ANBARASAN, R. ; JAYASEHARAN, J. ; SUDHA, M. ; NIRMALA, P.V. ; GOPALAN, A.: Peroxydisulphate initiated graft polymerization of o-toluidine onto synthtic fibres - A kinetic approach. In: *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000), S. 1869
- [169] CHUN, H.J. ; CHO, S.M. ; LEE, Y.M. ; LEE, H.K. ; SUH, T.S. ; SHINN, K.S.: Graft Polymerization of Mixtures of Acrylic Acid and Acrylamid onto Polypropylene Film. In: *Journal of Applied Polymer Science* 72 (1999), S. 251
- [170] VANATTA, L.E. ; COLEMAN, D.E. ; WOODRUFF, A.: Determination of chloride and sulfate in semiconductor-grade etchants comprised of acetic acid, nitric acid and phosphoric acid. In: *J. Chromatogr. A* 997 (2003), S. 269–278
- [171] ZARRAS, P.: Polycationic Salts. VI. Synthesis and in vitro Studies of 2-Ionene Oligomer Derivates of Styrene as Bile Acid Sequestering Agents. In: *Journal of Polymer Science: Part A* 42 (2004), S. 701
- [172] HADDAD, P.R.: Ion chromatography. In: *Anal. Bioanal. Chem.* 379 (2004), S. 341–343
- [173] BREADMORE, M.C. ; BOYCE, M. ; MACKA, M. ; AVDALOVIC, N. ; HADDAD, P.R.: Peak shapes in open tubular ion-exchange capillary electrochromatography of inorganic anions. In: *J. Chromatogr. A* 892 (2000), S. 303
- [174] HATSIS, P. ; LUCY, C.A.: Effect of temperature on retention and selectivity in ion chromatography of anions. In: *J. Chromatogr. A* 920 (2001), S. 3
- [175] MARIN, S.J. ; JONES, B.A. ; FELIX, W.D. ; CLARK, J.: Effect of high-temperature on high-performance liquid chromatography column stability and performance under temperature-programmed conditions. In: *J. Chromatogr. A* 1030 (2004), S. 255–262
- [176] SCHURE, M.R. ; MAIER, R.S. ; KROLL, D.M. ; DAVIS, H.T.: Simulation of ordered packed beds in chromatography. In: *J. Chromatogr. A* 1031 (2004), S. 79–86
- [177] RAKERS, S. ; CHI, L.F. ; FUCHS, H.: Influence of the Evaporation Rate on the Packing Order of Polydispers Latex Monofilms. In: *Langmuir* 13 (1997), S. 7121
- [178] LI, X. ; NA, H. ; LU, H.: Novel Sulfonated Poly(ether ether ketone ketone) Derived from Biphenol S. In: *Journal of Applied Polymer Science* 94 (2004), S. 1569
- [179] MEI, Y. ; WITTEMANN, A. ; SHARMA, G. ; BALLAUFF, M. ; KOCH, T. ; GLIEMANN, H. ; HORBACH, J. ; SCHIMMEL, T.: Engineering the Interactions of Latex Spheres with Charged Surfaces: AFM Investigations of Spherical Polyelectrolyte Brushes on Mica. In: *Macromolecules* 36 (2003), S. 3452
- [180] SHI, S. ; KURODA, S. ; KUBOTA, H.: Anomalous particles formed in two-stage soap-free emulsion polymerization of styrene on poly(2-acetoxyethyl methacrylate). In: *Colloid. Polym. Sci.* 281 (2003), S. 331
- [181] TANG, J. ; DING, T. ; DANIELS, E.S. ; DIMONIE, V.L. ; KLEIN, A. ; EL-AASSER, M.S.: Synthesis of Well-Defined, Functionalized Polymer Latex Particles through Semicontinuous Emulsion Polymerization Processes. In: *Journal of Applied Polymer Science* 88 (2003), S. 30

- [182] MÜLLER, H. ; LEUBE, W. ; TAUER, K. ; FÖRSTER, S. ; ANTONIETTI, M.: Polyelectrolyte Block Copolymers as Effective Stabilizers in Emulsion Polymerization. In: *Macromolecules* 20 (1997), S. 2288
- [183] LAW, R.V. ; SHERRINGTON, D.C. ; SNAPE, C.E.: Quantitative Solid State ^{13}C NMR Studies of Highly Cross-Linked Poly(divinylbenzene) Resins. In: *Macromolecules* 30 (1997), S. 2868–2875
- [184] TUNCEL, A.: Electron Microscopic Observation of Uniform Macroporous Particles. II. Effect of DVB Concentration. In: *Journal of Applied Polymer Science* 71 (1999), S. 2291
- [185] CHONG, J. ; HATSIS, P. ; LUCY, C.A.: High-speed ion chromatographic separation of cations at elevated temperature. In: *J. Chromatogr. A* 997 (2003), S. 161
- [186] KIRSCH, S. ; BARTSCH, D.E. ; SILLESCU, H.: Synthesis and Charakterization of Highly Cross-Linked, Monodisperse Core-Shell and Inverted Core-Shell Colloidal Particles. Polystyrene/Poly(tert-butyl Acrylate) Core-Shell and Inverse Core-Shell Particles. In: *Macromolecules* 32 (1999), S. 4508
- [187] OLAH, A. ; HEMPENIUS, M.A. ; VANSO, G.J.: Synthesis, characterisation and gold loading of polystyrene-poly(pyridyl methacrylate)core-shell latex systems. In: *European Polymer Journal* 40 (2004), S. 763
- [188] LEEMANS, L. ; FAYT, R. ; TEYSSIE, P.: Poly(alkyl methacrylate-b-sulfonated glycidyl methacrylate). A New Amphiphilic Polymer Surfactant for the Preparation and Stabilization of Polymer Acrylic Latices in Aqueous Medium. In: *Macromolecules* 24 (1991), S. 5922
- [189] FERGUSON, C.J. ; RUSSELL, G.T. ; GILBERT, R.G.: Synthesis of latices with hydrophobic cores and poly(vinyl acetate)shells. 2. Use of poly(vinyl acetate) seeds. In: *Polymer* 44 (2003), S. 2607
- [190] LANDFESTER, K. ; TIARKS, F. ; HENTZE, H.-P. ; ANTONIETTI, M.: Polyaddition in miniemulsions: A new route to polymer dispersions. In: *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000), S. 1
- [191] BALLAUFF, M.: Nanoscopic Polymer Particles with a Well-Defined Surface: Synthesis, Characterization, and Properties. In: *Macromol. Chem. Phys.* 204-2 (2003), S. 220
- [192] GUO, T.-Y. ; TANG, G.-L. ; HAO, G.-J. ; SONG, M.-D. ; ZHANG, B.-H.: Morphologies and Dynamic Mechanical Properties of Core-Shell Emulsifier-Free Latexes and Their Copolymers for P(BA/MMA)/P(MMA/BA) and P(BA/MMA)PSt Systems in the Presence of AHPS. In: *Journal of Applied Polymer Science* 86-3 (2002), S. 3078
- [193] ZYL, A. V. ; SANDERSON, R.D. ; WET-ROOS, D. ; KLUMPERMAN, B.: Core/Shell Particles Containing Liquid Cores: Morphology Prediction, Synthesis, and Characterization. In: *Macromolecules* 36 (2003), S. 8621
- [194] AMALVY, J.I. ; UNALI, G.-F. ; LI, Y. ; GRANGER-BEVAN, S. ; ARMES, S.P.: Synthesis of Sterically Stabilized Polystyrene Latex Particles Using Cationic Block Copolymers and Macromonomers and Their Application as Stimulus-Responsive Particulate Emulsifiers for Oil-in-Water Emulsions. In: *Langmuir* 20 (2004), S. 4345
- [195] BRUYN, H.D. ; GILBERT, R.G. ; WHITE, J.W. ; SCHULZ, J.C.: Characterization of electrostatically stabilized polystyrene latex; implications for radical entry kinetics. In: *Polymer* 44 (2003), S. 4411
- [196] MA, Y. ; WU, G. ; YANG, W.: Synthesis and Properties of the Ionomer Diblock Copolymer Poly(4-vinylbenzyl triethyl ammonium bromid)-b-Polyisobutene. In: *Journal of Polymer Science: Part A* 41 (2003), S. 2755
- [197] PAN, M. ; ZHANG, L. ; WAN, L. ; GUO, R.: Preparation and characterization of composite resin by vinyl chloride grafted onto poly(BA-EHA)/poly(MMA-St). In: *Polymer* 44 (2003), S. 7121

- [198] PRASASSARAKICH, P. ; SINTOORRAHAT, P. ; WONGWISETSIRIKUL, N.: Enhanced Graft Copolymerization of Styrene and Acetonitril onto Natural Rubber. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan* 34-2 (2001), S. 249
- [199] LEGIDO-QUIGLEY, C. ; MARLIN, N. ; SMITH, N.W.: Comparison of styrene-divinylbenzene-based monoliths and Vydac nano-liquid chromatography columns for protein analysis. In: *J. Chromatogr. A* 1030 (2004), S. 195
- [200] HUNT, N.T. ; JAYE, A.A. ; HELLMAN, A. ; MEECH, S.R.: Ultrafast Dynamics of Styrene Microemulsions, Polystyrene Nanolatexes, and Structural Analogues of Polystyrene. In: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), S. 100
- [201] ABELE, S. ; GAUTHIER, C. ; GRAILLAT, C. ; GUYOT, A.: Films from styrene-butyl acrylate lattices using maleic or succinic surfactants: mechanical properties, water rebound and grafting of the surfactants. In: *Polymer* 41 (2000), S. 1147
- [202] EGRET, H. ; DIMONIE, V.L. ; SUDOL, E.D. ; KLEIN, A. ; EL-AASSER, M.S.: Characterization of Grafting in the Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Using Poly(vinyl Alcohol) as Stabilizer. In: *Journal of Applied Polymer Science* 82 (2001), S. 1739
- [203] BAHARVAND, H. ; RABIEE, A.: Application of Concentrated Emulsion Polymerization for Preparation of Ion-Exchange Chromatography Columns. In: *Journal of Applied Polymer Science* 91 (2004), S. 2973
- [204] NESTERENKO, P.N. ; KEBETS, P.A. ; VOLGIN, Y.V.: Use of Sulfonated Cation-Exchange Resin Based on Hypercrosslinked Polystyrene for the Separation of Organic Acids. In: *J. Anal. Chem.* 56 (8) (2001), S. 715–720
- [205] NESTERENKO, P.N. ; KEBETS, P.A. ; SOCHILINA, K.O.: Use of Microspherical Sulfonated Hypercrosslinked Polystyrene in Ion Chromatography. In: *J. Anal. Chem.* 58 (5) (2003), S. 467–472
- [206] SYCHOV, C.S. ; ILYIN, M.M. ; DAVANKOV, V.A. ; SOCHILINA, K.O.: Elucidation of retention mechanisms on hypercrosslinked polystyrene used as column packing material for high-performance liquid chromatography. In: *J. Chromatogr. A* 1030 (2004), S. 17–24
- [207] BARETTO: In: *PCT Patent* 5,324,752 (1994)
- [208] DONG, J.Y. ; HONG, H. ; CHUNG, T.C.: Synthesis of Linear Polyolefin Elastomers Containing Divinylbenzene Units and Applications in Cross-Linking, Functionalization, and Graft Reactions. In: *Macromolecules* 36 (2003), S. 6000
- [209] UNSAL, E. ; CAMLI, S.T. ; SENEL, S. ; TUNCEL, A.: Chromatographic Performance of Monodisperse-Macroporous Particles Produced by Modified Seeded Polymerization. I: Effect of Monomer/Seed Latex Ratio. In: *Journal of Applied Polymer Science* 92 (2004), S. 607
- [210] YISHAI-AVIRAM, L. ; GRUSHKA, E.: Polyelectrolytes as stationary phases in liquid chromatography. In: *Advances in Chromatography* 43 (2005), S. 273–304
- [211] HARIHARAN, P. ; BIVER, C. ; MAYES, J. ; RUSSEL, W.B.: Ionic Strength and Curvature Effects in Flat and Highly Curved Polyelectrolyte Brushes. In: *Macromolecules* 31 (1998), S. 7506
- [212] SCHIESSEL, H.: Charged Rosettes at High and Low Ionic Strength. In: *Macromolecules* 36 (2003), S. 3424
- [213] ZHANG, H. ; OHBU, K. ; DUBIN, P.L.: Binding of Carboxy-Terminated Anionic/Nonionic Mixed Micelles to a Strong Polycation: Critical Conditions for Complex Formation. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 9082

- [214] PINCUS, P.: Colloid Stabilization with Grafted Polyelectrolytes. In: *Macromolecules* 24 (1991), S. 2912
- [215] GODDART, E.: In: *Colloids Surf.* 19 (1996), S. 255
- [216] HANSSON, P. ; LINDMANN, B.: In: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1 (1996), S. 604
- [217] DOUBLIER, J. L. ; GARNIER, C. ; RENARD, D. ; SANCHEZ, C.: Protein-polysaccharide interactions. In: *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 5 (2000), Nr. 3-4, S. 202–214
- [218] SHUBIN, V.: Adsorption of Cationic Polyacrylamide onto Monodisperse Colloidal Silica from Aqueous Electrolyte Solutions. In: *Colloid Interface Sci.* 191 (1997), S. 372
- [219] MASHL, R.J. ; GRONBECH-JENSEN, N. ; FRITZSIMMONS, M.R. ; LÜTT, M. ; LI, D.: Theoretical and experimental adsorption studies of polyelectrolytes on an oppositely charged surface. In: *Journal of Chemical Physics* 110-4 (1999), S. 2219
- [220] WALLIN, T. ; LINSE, P.: Monte Carlo simulations of polyelectrolytes at charged hard spheres with different numbers of polyelectrolyte chains. In: *J. Chem. Phys.* 109 (1998), S. 5089
- [221] WALLIN, T. ; LINSE, P.: Monte Carlo Simulations of Polyelectrolytes at Charged Micelles. 1. Effects of Chain Flexibility. In: *Langmuir* 12 (1996), S. 305
- [222] WALLIN, T. ; LINSE, P.: Monte Carlo simulations of polyelectrolytes at charged micelles .2. Effects of linear charge density. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 17873
- [223] WALLIN, T. ; LINSE, P.: Monte Carlo simulations of polyelectrolytes at charged micelles .3. Effects of surfactant tail length. In: *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), S. 5506
- [224] AKINCHINA, A. ; LINSE, P.: Monte Carlo Simulation of Polyion-Macroion Complexes. 2. Polyion Length and Charge Density Dependence. In: *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), S. 8011–8021
- [225] AKACHINA, A. ; LINSE, P.: Monte Carlo Simulations of Polyion-Macroion Complexes. 1. Equal Absolute Polyion and Macroion Charges. In: *Macromolecules* 35 (2002), S. 5183
- [226] MARRA, A. ; PEUVREL-DISDIER, E. ; WITTEMANN, A. ; GUO, X. ; BALLAUFF, M.: Rheology of dilute and semidilute suspensions of spherical polyelectrolyte brushes. In: *Colloid. Polym. Sci.* 281 (2003), S. 491
- [227] MARQUES, E.F. ; REGEV, O. ; KHAN, A. ; MIGUEL, M. ; LINDMAN, B.: Interactions between Cationic Vesicles and Oppositely Charged Polyelectrolytes-Phase Behavior and Phase Structure. In: *Macromolecules* 32 (1999), S. 6626
- [228] OKAY, O. ; KURZ, M. ; LUTZ, K. ; FUNKE, W.: Cyclization and Reduced Vinyl Group Reactivity during the Free-Radical Cross-Linking Polymerization of 1,4-Divinylbenzene. In: *Macromolecules* 28 (1995), S. 2728
- [229] JUSUFI, A. ; LIKOS, C.N. ; LÖWEN, H.: Counterion-induced entropic interactions in solutions of strongly stretched, osmotic polyelectrolyte stars. In: *Journal of Chemical Physics* 116-24 (2002), S. 11011
- [230] PIROGOV, A. ; PLATONOV, M. ; SHPIGUN, O.: Polyelectrolyte sorbents based on aliphatic ionenes for ion chromatography. In: *J. Chromatogr. A* 850 (1999), S. 53–63
- [231] PIROGOV, A.V. ; BUCHBERGER, W.: Ionene-coated sulfonated silica as a packing material in the packed-capillary mode of electrochromatography. In: *J. Chromatogr. A* 916 (2001), S. 51
- [232] REMBAUM, A. ; BAUMGARTNER, W. ; EISENBERG, A.: In: *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* 6 (1968), S. 159

- [233] KROKHIN, O.V. ; PIROGOV, A.V. ; SHPIGUN, O.A.: New High-Performance Techniques for Ion-Exchange Separation. In: *Journal of Analytical Chemistry* 57-10 (2002), S. 920
- [234] SUZUKI, Y. ; QUINA, F.H. ; BERTHOD, A. ; WILLIAMS, R.W. ; MOHAMMADZAI, I.U. ; HINZE, W.L.: Covalently Bound Ionene Polyelectrolyte-Silica Gel Stationary Phases for HPLC. In: *Anal. Chem.* 73 (2001), S. 1754
- [235] KROKHIN, O. ; SMOLENKOV, A. ; SVINSOVA, N. ; OBREZKOV, O. ; SHPIGUN, O.: Modified silica as a stationary phase for ion chromatography. In: *J. Chromatogr.* 706 (1995), S. 93–98
- [236] STATHAKIS, C. ; CASSIDY, R.: Cationic Polymers for Selectivity Control in the Capillary Electrophoretic Separation of Inorganic Anions. In: *Anal. Chem.* 66 (1994), S. 2110
- [237] GUO, X. ; BALLAUFF, M.: Spherical polyelectrolyte brushes: Comparison between annealed and quenched brushes. In: *Macromolecules* 213 (1998), S. 7514
- [238] GRIMM, A.: *laufende Dissertation*, Universität Marburg, Diss., 2005
- [239] GAO, Z. ; ZHONG, X.-F. ; EISENBERG, A.: Chain Dynamics in Coronas of Ionomer Aggregates. In: *Macromolecules* 27 (1994), S. 794
- [240] CASTEJON, H. ; WIBERG, K.B.: Solvent Effects on Methyl Transfer Reactions. 1. The Menshutkin Reaction. In: *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999), S. 2139
- [241] GUO, X. ; BALLAUFF, M.: Spatial Dimensions of Colloidal Polyelectrolyte Brushes As Determined by Dynamic Light Scattering. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 8719
- [242] SARRAGUCA, J.M. ; SKEPÖ, M. ; PAIS, A.A. ; LINSE, P.: Structure of polyelectrolyte in 3:1 salt solutions. In: *Journal of Chemical Physics* 119-23 (2003), S. 12621
- [243] CHEN, L. ; YU, S. ; KAGAMI, Y. ; GONG, J. ; OSADA, Y.: Surfactant Binding of Polycations Carrying Charges on the Chain Backbone: Cooperativity, Stoichiometry and Crystallinity. In: *Macromolecules* 31 (1998), S. 787
- [244] SEDLAK, M.: Long-time stability of macroion domains in polyelectrolyte solutions. In: *Journal of Chemical Physics* 116-12 (2002), S. 5246
- [245] Katpol-Chemie GmbH: *Spezifikation: Produktpalette*. 2005
- [246] PIROGOV, A.V. ; OBREZKOV, O.N. ; SHPIGUN, O.A.: Temperature as a parameter of optimization of the ion chromatographic determination of anions. In: *J. Anal. Chem.* 52 (1997), S. 152
- [247] KISELEVA, M.G. ; NESTERENKO, P.N.: Novel stationary phase with regulated anion-exchange capacity. In: *J. Chromatogr. A* 920 (2001), S. 87
- [248] GUO, X. ; BALLAUFF, M.: Spatial dimensions of colloidal polyelectrolyte brushes as determined by dynamic light scattering. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 8719–8726
- [249] RASKOP, M. ; GRIMM, A. ; SEUBERT, A.: Novel stationary phases based on polystyrene immobilized ionenes for ion chromatography. In: *Microchimica Acta* (2005)
- [250] HOLLAND, S.: *Funktionalisierung und Charakterisierung neuer Ionenaustauscher auf Methacrylat-Basis für die Chromatographie von Anionen*, Universität Marburg, Diplomarbeit, 2001

Erklärung

Ich versichere, dass ich meine Dissertation

Neue stationäre Phasen zum Einsatz in der Ionenchromatographie

selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Ort, Datum

Unterschrift (Vor- und Zuname)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Michael Raskop
Strasse	Sylvester-Jordan-Str. 2a
PLZ, Wohnort	35039 Marburg
Geburtstag	04.04.1977 in Wiesbaden

Schul Ausbildung

1983–1986	Grundschule, Niedernhausen	
1986–1994	Gymnasium am Mosbacher Berg, Wiesbaden	
1994–1996	Martin-Niemöller-Gymnasium, Wiesbaden	allgemeine Hochschulreife

Wehr-/Zivildienst

1996–1997	Zivildienst in der individuellen schwerstbehinderten Betreuung (ISB), Caritas, Wiesbaden
-----------	--

Studium

1997–1999	Johann-Wolfgang-Goethe Universität, Frankfurt	Abschluss: Vordiplom (Chemie)
2000–2002	Philipps-Universität, Marburg	Abschluss: Diplom (Chemie)
2002	Diplomarbeit: „Synthese und Untersuchungen von Latexpartikeln für den Einsatz als stationäre Phase in der Ionenchromatographie“	Analytische Chemie Prof. Dr. A. Seubert

Beschäftigung

2002–2003	Forschungsprojekt in Kooperation mit Fa. Honeywell AG, Seelze	
2003–2005	Wissenschaftlicher Mitarbeiter	Philipps-Universität, Marburg

Dissertation

2003–2005	Promotionsthema: „Neue stationäre Phasen zum Einsatz in der Ionenchromatographie“	Analytische Chemie Prof. Dr. A. Seubert
-----------	---	--

Ort, Datum

Unterschrift (Vor- und Zuname)